

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 JUIN 1951.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS DE LAUNAY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. H. DOUVILLÉ fait hommage à l'Académie, de la part de M. FRANCISCO LUIZ PEREIRA DE SOUSA, son fondateur, du n° 1 d'une publication nouvelle : *Boletim do Museu e Laboratorio Mineralogico e Geologico da Universidade de Lisboa*, dans laquelle a été publiée en français la description des *Ammonites de Salinas* qu'il a récemment présentée à l'Académie.

M. LÉON GUILLET fait hommage à l'Académie d'une *Notice* sur **AUGUSTE RATEAU**. Cette Notice reproduit les discours prononcés dans différentes cérémonies qui ont eu lieu en l'honneur de notre regretté Confrère.

M. Léon Guillet remet aussi à l'Académie la plaquette reproduisant les traits de M. Rateau et dont l'auteur est M. PRUD'HOMME.

M. A. D'ARSONVAL s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de faire hommage à l'Académie, de la part de son auteur, M. PH. JOYET-LAVERGNE, un livre dont j'ai écrit la *Préface*.

Ce volume, qui est le cinquième d'une publication de monographies internationales (*Protoplasma-Monographien*), est le premier de ladite collection qui paraisse en français. C'est dire la valeur que lui attribue l'étranger. Il est intitulé : *La Physico-chimie de la sexualité* ⁽¹⁾.

(1) Borntraeger, Berlin; Le Soudier, Paris.

En le parcourant, on voit que le problème de la sexualité ne se limite pas seulement à un problème de cytologie du noyau cellulaire, à une branche de la génétique ou à une simple question d'endocrinologie. Des horizons plus vastes s'offrent à lui, toute la physiologie générale est intéressée à la solution de ces problèmes. C'est donc une voie nouvelle qui est ouverte que nous estimons très riche de conséquences.

M. M. d'OCAGNE fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage dont il a écrit la *Préface* : la traduction française, due à M. C. VAN CAULAERT et M^{me} ANDRÉE ROCHE, du Traité du professeur L. J. HENDERSON, de l'Université Harvard, intitulé *Le sang, système physico-chimique*.

Dans cet Ouvrage, où le sang est considéré comme un système comportant deux phases, au sens de Gibbs, et sept variables essentielles, les résultats obtenus par l'expérience ont pu être traduits sous forme mathématique grâce à l'emploi de la méthode nomographique des points alignés.

NOMINATIONS.

M. MAURICE D'OCAGNE est désigné pour représenter l'Académie à la Cérémonie commémorative du vingt-cinquième anniversaire de la fondation de l'*Association générale des Hygiénistes et Techniciens municipaux*, le 25 juin.

ÉLECTIONS.

Par 31 suffrages **M. GUSTAVE FERRIÉ** est élu membre du Conseil supérieur du *Laboratoire national de Radioélectricité*. Il y a 1 bulletin blanc.

Par 30 suffrages **M. CHARLES MAURAIN** est élu membre de la *Commission supérieure des Inventions* en remplacement de M. A.-Th. Schlœsing, décédé. Il y a 1 bulletin blanc et 1 bulletin nul.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de *Phanérogamie* vacante au Muséum d'Histoire naturelle : pour la première ligne, M. *Henri Humbert* obtient 45 suffrages contre 3 à M. *François Gagnepain*; pour la seconde ligne, M. *François Gagnepain* obtient 25 suffrages contre 17 à M. *Raymond Benoist*. Il y a 1 bulletin nul.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique comprend :

En première ligne. M. HENRI HUMBERT,
En seconde ligne. M. FRANÇOIS GAGNEPAIN.

CORRESPONDANCE.

L'ACADÉMIE BRÉSILIENNE DES SCIENCES adresse l'expression de ses sentiments de condoléance à l'occasion du décès de M. *Paul Appell*.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° JAC. BERZELIUS. *Levnadsteckning*, av H. G. SÖDERBAUM. Publié par l'Académie royale des Sciences de Suède. Volume III.

2° RÉGENCE DE TUNIS. Direction générale des Travaux publics. *Carte géologique* dressée par M. SOLIGNAC.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur les ensembles ordonnés.*

Note de M. ADOLPHE LINDENBAUM, présentée par M. Hadamard.

1. *Terminologie.* — Une famille Φ d'ensembles est *monotone* ⁽¹⁾ si, entre deux quelconques de ces ensembles, il y en a un qui contient l'autre. Une famille Φ monotone est en même temps ordonnée : lorsqu'un ensemble A de Φ est contenu dans

(1) Voir par exemple M. FRÉCHET, *Les espaces abstraits*, 1928, p. 70.

un autre ensemble B de Φ , on dit que A précède B dans cet ordre. Par ensemble *linéaire*, nous comprenons un ensemble composé de nombres réels; quand il s'agit de l'ordre dans cet ensemble, nous entendons que a précède b , si $a < b$. Un ensemble linéaire E sera appelé à *semi fermé*, lorsque tout point d'accumulation de E qui n'appartient pas à E (s'il en existe) est à la fois point d'accumulation des points de E qui le précèdent et des points de E qui le suivent. Soit : $V_1, V_2, \dots, V_n, \dots$ une suite d'ensembles quelconques que nous appellerons des *voisinages*; l'ensemble-somme de tous les voisinages sera *espace* (V') *parfaitement séparable; ouvert* est un ensemble qui est une somme de certains de ces voisinages; *ensemble fermé* est un ensemble E (d'éléments de notre espace) qui contient toujours un élément p , si dans chaque voisinage auquel appartient cet élément p se trouvent des éléments de E . Le complémentaire d'un ensemble fermé est un ensemble ouvert (et réciproquement). Il est à remarquer que tout *espace topologique* remplissant le « second axiome de dénombrabilité » [au sens de M. Hausdorff ⁽¹⁾] n'est qu'un espace (V') spécial parfaitement séparable. Donc en particulier c'est un *espace euclidien à n dimensions*.

2. Récemment, j'ai établi les théorèmes suivants :

I. Soit Φ une famille monotone d'ensembles ouverts dans un espace (V') parfaitement séparable : alors il existe un ensemble linéaire semblable ⁽²⁾ à cette famille.

I'. Le même énoncé reste vrai quand on remplace le terme ouverts par fermés.

II. Soient K un espace topologique infini ⁽³⁾ et \mathcal{L} un ensemble linéaire arbitraire : alors il existe une famille monotone d'ensembles ouverts de l'espace K ordonnée comme l'ensemble \mathcal{L} .

II'. Le même énoncé subsiste quand on remplace le terme ouverts par fermés.

J'ai communiqué ces propositions à quelques collègues. Or M. Denjoy est parvenu indépendamment à des résultats semblables et a publié ⁽⁴⁾ les théorèmes suivants ⁽⁵⁾ :

D₁. Un ensemble ordonné H , contenant un ensemble dénombrable \mathcal{O} et tel qu'entre deux éléments de H n'appartenant pas simultanément à \mathcal{O} existe au moins un élément de \mathcal{O} , est semblable à un ensemble linéaire à semi fermé.

⁽¹⁾ E. HAUSDORFF, *Grundzüge der Mengenlehre*, 1914, p. 213, 263.

⁽²⁾ Au sens de la théorie de l'ordre.

⁽³⁾ C'est-à-dire contenant une infinité de points.

⁽⁴⁾ A. DENJOY, *Sur les ensembles ordonnés* (*Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1011).

⁽⁵⁾ Nous les énonçons dans notre terminologie. Il y a d'ailleurs quelques différences sans importance.

D_2 . Toute famille monotone d'ensembles fermés dans l'espace à r dimensions est semblable à un ensemble linéaire à demi fermé.

D_3 . Tout ensemble linéaire est semblable à une famille monotone d'ensembles fermés situés dans l'espace à r dimensions.

Il serait donc superflu d'insister encore de ma part sur le même sujet; mais puisque la démonstration de D_2 donnée par l'éminent géomètre me paraît compliquée et qu'en outre, comme l'auteur lui-même l'indique, elle fait appel aux choix arbitraires ⁽¹⁾, je me permets toutefois de présenter ici : 1° une démonstration des théorèmes I et I', très simple et qui ne se sert pas de l'axiome du choix de M. Zermelo; 2° quelques remarques supplémentaires.

3. *Démonstration du théorème I.* — Un ensemble ouvert étant une somme de voisinages, à tout ensemble de la famille Φ correspond une suite (éventuellement finie) de voisinages qu'il contient, donc aussi une suite des nombres entiers positifs (numéros de ces voisinages); l'ensemble vide peut être évidemment laissé de côté sans détriment. À la suite (n_1, n_2, \dots) , qui peut être supposée croissante, faisons encore correspondre le nombre réel

$$r = \frac{1}{2^{n_1+1}} + \frac{1}{2^{n_2+2}} + \dots + \frac{1}{2^{n_k+k}} + \dots$$

Si un ensemble ouvert E_1 est contenu dans un ensemble ouvert E_2 , on a tout de suite pour les nombres correspondants $r_1 < r_2$, à moins que $E_1 = E_2$. Donc, le théorème est démontré.

Le théorème I' n'est qu'un corollaire immédiat. Quant aux théorèmes inverses, II et II' ⁽²⁾, la démonstration est moins facile ⁽³⁾.

4. Tout ensemble linéaire bien ordonné (ou *inversement* bien ordonné) étant (effectivement) dénombrable (ou fini), le théorème connu sur les familles monotones bien ordonnées d'ensembles fermés (respectivement ouverts) est une conséquence du théorème I'(I).

Si l'on voulait généraliser les énoncés I et I', en les réunissant par les mots : « Soit Φ une famille monotone d'ensembles *ouverts ou fermés*... », on obtiendrait un énoncé *faux*, déjà même pour les ensembles linéaires. Néan-

⁽¹⁾ Il me semble que ce défaut resterait même dans la démonstration du théorème sur les classes bien ordonnées (à la fin de la Note de M. Denjoy).

⁽²⁾ Cf. D_3 ; d'ailleurs chez nous, l'espace K peut se réduire par exemple à une suite de points isolés.

⁽³⁾ Pour des espaces topologiques complètement arbitraires, l'axiome du choix y est nécessaire.

moins, on a encore le théorème ⁽¹⁾ : Toute famille monotone *bien ordonnée* d'ensembles linéaires ambigus de classe 1 ⁽²⁾ est au plus dénombrable ⁽³⁾.

5. La Note de M. Denjoy contient de plus une propriété jusqu'à présent inaperçue (autant que je sais) du continu linéaire : *que tout ensemble linéaire est semblable à un ensemble linéaire à demi fermé*. Or ce théorème ⁽⁴⁾ peut être démontré, directement et sans l'axiome du choix, par une autre méthode, plus effective.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les fonctions biharmoniques et la théorie des fonctions analytiques de deux variables complexes*. Note ⁽⁵⁾ de M. FRANCESCO SEVERI.

1. Une fonction *biharmonique* $U(x_1, x_2, y_1, y_2)$ d'un point de l'espace euclidien S_4 est la partie réelle (et le coefficient de i) d'une fonction analytique de deux variables complexes $x = x_1 + ix_2, y = y_1 + iy_2$; c'est-à-dire une fonction satisfaisant au système différentiel

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial x_2^2} &= 0, & \frac{\partial^2 U}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y_2^2} &= 0, \\ \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial y_1} + \frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial y_2} &= 0, & \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial y_2} - \frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial y_1} &= 0, \end{aligned}$$

exprimant que la forme de Pfaff

$$\partial U = \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_2 - \frac{\partial U}{\partial x_2} dx_1 + \frac{\partial U}{\partial y_1} dy_2 - \frac{\partial U}{\partial y_2} dy_1$$

est une différentielle exacte.

En 1883, M. Poincaré a remarqué qu'on ne peut pas choisir arbitrairement la fonction u , déterminée sur la frontière Δ d'une cellule Γ à quatre dimensions, par une fonction U biharmonique (holomorphe) en Γ (la *trace* de U sur Δ , comme nous

⁽¹⁾ Z. ZALCWASSER, *Fundamenta Mathem.*, 3, 1922, p. 44.

⁽²⁾ Au sens de M. C. DE LA VALLÉE POUSSIN, *Intégrales de Lebesgue. Fonctions d'ensemble. Classes de Baire*, 1916, p. 135.

⁽³⁾ La classe d'ensembles *ouverts ou fermés* n'est qu'une sous-classe de celle de ces ensembles ambigus.

⁽⁴⁾ Chez M. C. KURATOWSKI, *Fundamenta Mathem.*, 3, 1922, p. 215, il se trouve implicitement; à la page 213, on y démontre un cas (bien spécial) du théorème I'.

⁽⁵⁾ Séance du 18 mai 1931.

dirons brièvement). Le problème de Dirichlet pour les fonctions biharmoniques n'admet pas donc une réponse analogue à celle classique relative aux fonctions harmoniques. Pour cela on a abandonné depuis longtemps le point de vue de Riemann, dans la théorie des fonctions analytiques de deux variables.

Mais, comme Poincaré même a trouvé dans le fait rappelé « la véritable explication des différences si profondes entre les fonctions analytiques d'une variable et celles de deux variables », j'ai pensé qu'il serait fort intéressant d'entreprendre une étude approfondie de la question. C'est ce que j'ai commencé à faire.

2. Dans un premier Mémoire (*Memorie della R. Acc. d'Italia*, 28 novembre 1930), après des réflexions d'ordre général, j'avais résolu le problème pour le bicylindre (il m'avait alors échappé que le problème pour ce cas avait été traité par M. Niklibore, *Comptes rendus*, 1925-1926) et j'avais aussi remarqué que dans un champ cylindrique indéfini — et même dans un demi-espace — la fonction biharmonique est complètement définie à l'intérieur lorsqu'on se donne arbitrairement sa trace (continue) sur une ligne convenable de la frontière. J'ai pu depuis lors aller plus au fond de la question.

Soit Γ une cellule à frontière (fermée) régulière Δ . L'impossibilité de choisir arbitrairement la trace de U sur Δ tient au fait que l'intégrale $\int \partial U$ doit, même sur Δ , être indépendante d'une déformation continue du chemin d'intégration : circonstance qui ne se présente pas dans l'ordinaire problème de Dirichlet, car le chemin d'intégration de l'intégrale analogue ne peut pas se déformer en restant sur la frontière.

Comme les fonctions biharmoniques doivent être cherchées parmi les fonctions harmoniques, j'ai posé à la base de mes recherches le théorème suivant :

La condition nécessaire et suffisante pour que la fonction U , harmonique en Γ , soit, dans la même cellule, biharmonique, est que la forme de Pfaff ∂U soit, sur la frontière, une différentielle exacte.

Il va sans dire que dans une première phase d'étude du problème serait intempestif de chercher de réduire au minimum les conditions *qualitatives* à la frontière, lorsqu'il s'agit en premier lieu de connaître les conditions *quantitatives*. Pour cela j'ai toujours supposé que les fonctions envisagées soient holomorphes même sur la frontière, ce qui est équivalent à l'hypothèse que la trace u de U sur Δ soit holomorphe, car on déduit aisément pour les fonctions biharmoniques un théorème analogue à celui de Schwarz concernant le prolongement analytique des fonctions harmoniques.

3. De la proposition énoncée j'ai déduit le théorème général d'unicité et d'existence :

Pour qu'une fonction holomorphe u du point de la frontière Δ soit la trace d'une fonction biharmonique U , holomorphe en Γ , il faut et il suffit que u satisfasse sur Δ à une équation intégral-différentielle et à deux équations différentielles du troisième ordre. La fonction U est univoquement déterminée par u .

Je viens de démontrer que l'équation intégral-différentielle est satisfaite en conséquence des deux équations différentielles, de sorte que la solution du problème est donnée seulement par ces dernières et la fonction U s'exprime simplement par l'intégrale même qui donne la fonction harmonique définie par u (voir *Rendiconti dei Lincei*, 5 juin 1931).

La première équation exprime que la dérivée normale, dans les points de Δ , de la fonction harmonique déterminée par u , est égale à une certaine expression différentielle d'une intégrale u des deux dernières équations. Ces dernières à leur tour donnent la condition pour qu'une fonction u d'un point $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ de Δ soit, sur cette variété, la partie réelle d'une fonction $f = u + iv$ des variables complexes x, y , au sens riemannien étendu par M. Wirtinger (*Mathematische Annalen*, 1926), c'est-à-dire pour que le jacobien $\frac{\partial(f, x, y)}{\partial(\theta_1, \theta_2, \theta_3)}$ soit nul sur Δ .

Le passage entre mon point de vue et celui de Wirtinger est fourni par une sorte de dérivée $f_{\varphi, \lambda}$ d'une fonction f par rapport à une autre fonction φ , suivant une direction λ . Il s'agit là de la limite du rapport $\frac{\Delta f}{\Delta \varphi}$, où f, φ sont des fonctions de x, y , considérées le long d'une courbe régulière l , décrite par un point fonction d'un paramètre réel t . Je suppose que dans le point P envisagé de l soit $\frac{d\varphi}{dt} \neq 0$ et que λ soit la droite tangente à l en P . Lorsque f, φ sont des fonctions holomorphes de x, y dans un domaine de P , pour chaque λ issue par P il y en a (en général) seulement ∞^1 d'autres, qui donnent la même valeur $f_{\varphi, \lambda}$; et elles remplissent, autour de P , le plan caractéristique (c'est-à-dire représenté par une équation linéaire en x, y) déterminé par λ . Eh bien, dans chaque point P d'une hypersurface régulière Δ il y a un seul plan caractéristique tangente π , et une fonction $f(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ donnée sur Δ , est, sur la variété même, fonction du couple x, y , lorsque l'une (et par suite l'autre) des dérivées $f_{x, \lambda}, f_{y, \lambda}$, le long d'une direction λ de π , est indépendante de la variation de λ sur π .

4. Une autre difficulté nouvelle du problème découle de ce que les cellules à quatre dimensions ne sont pas toutes équivalentes vis-à-vis des transformations pseudo-conformes de S_4 (j'appelle ainsi les transformations de S_4 analytiques par rapport à x, y). De sorte que, en précisant ultérieu-

rement la solution du problème, on doit trouver des différences relatives aux différentes classes de cellules.

J'ai considéré en particulier les frontières composées par des morceaux réguliers de *hyperplanoïdes*, par exemple les frontières des polyèdres de S_1 . Les hyperplanoïdes sont les variétés équivalentes aux hyperplans. Elles restent caractérisées (Poincaré, Almer) par la propriété de contenir une ∞^1 analytique de surfaces caractéristiques. J'ai démontré aussi aisément que les hyperplanoïdes sont la même chose que les variétés de niveau des fonctions biharmoniques.

Pour exprimer que u est la trace sur un hyperplanoïde d'une fonction biharmonique U , il suffit que u satisfasse à une seule équation différentielle de second ordre (transformée d'une équation de Laplace en deux variables). En conséquence, pour chaque face à trois dimensions d'un polyèdre fermé on doit écrire une équation de second ordre; et ensuite, pour obtenir que les fonctions biharmoniques ainsi définies dans les domaines des faces susdites se réduisent à une seule, il faut poser des conditions intégrales en correspondance des faces à deux dimensions et des arêtes. La fonction, étant ainsi déterminée dans un domaine de la frontière, peut s'étendre à l'intérieur et y demeure holomorphe, en vertu d'un beau théorème de Hartogs. Cette méthode laisse prévoir la possibilité d'étudier ultérieurement le problème général, en considérant une cellule quelconque comme limite d'un polyèdre.

5. Ma recherche aboutit à un théorème d'unicité qui me semble très singulier.

Étant donnée sur la frontière (régulière) Δ une ligne régulière (fermée ou ouverte) l , choisie sur Δ d'une façon tout à fait générale, une fonction U biharmonique et holomorphe dans la cellule Γ est univoquement déterminée lorsque l'on connaît sur l les traces de U et de ses dérivées premières.

Par suite les fonctions biharmoniques holomorphes en Γ dépendent d'éléments arbitraires en nombre et qualité bien plus limités qu'on pouvait au premier abord soupçonner.

En disant que l doit être choisie sur Δ d'une façon générale, j'entends que l doit satisfaire à deux certaines conditions *négatives*: une différentielle a , et l'autre intégrale b . La présence d'une condition intégrale montre que le théorème n'a pas un caractère local, comme on le pourrait penser au premier abord. En effet on peut amoindrir la frontière Δ de sorte qu'elle passe toujours par l et que la condition a demeure satisfaite; mais alors, pour Δ assez petite, la condition b n'est plus satisfaite.

Dans un petit domaine quadridimensionnel de l les données susdites ne suffisent plus pour déterminer U , car on peut choisir en outre une constante réelle (dans un certain intervalle) et deux fonctions régulières d'une variable (réelle).

Il s'agit maintenant de savoir si le théorème d'unicité ci-dessus admet un corrélatif théorème d'existence.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la représentation conforme des aires multiplement connexes.* Note de M. GASTON JULIA.

1. \mathcal{A} est une aire, du plan z , limitée par un contour extérieur C_0 et p contours intérieurs C_1, \dots, C_p qu'on peut supposer analytiques. Il existe (LA VALLÉE POUSSIN, *Annales Éc. Norm. sup.*, 1930, p. 267) une fonction $F(z)$, holomorphe et uniforme dans \mathcal{A} et sur les C_i , dont le module prend sur les C_i des valeurs constantes $1 > e^{\lambda_1} \geq e^{\lambda_2} \geq \dots \geq e^{\lambda_p}$, et dont l'argument augmente respectivement de $(p \cdot 2\pi)$ et (-2π) lorsque z décrit C_0 ou l'une quelconque des C_1, \dots, C_p , dans le sens positif par rapport à \mathcal{A} . Ces propriétés déterminent $F(z)$ au facteur $e^{i\theta}$ près, ainsi que les λ_i , nombres négatifs. Pour étudier certaines difficultés rencontrées par M. de La Vallée Poussin dans la représentation de \mathcal{A} sur une aire D , du plan u , limitée par $p+1$ cassiniennes, et conformément aux idées émises dans mes Notes (*Comptes rendus*, 174, 1922, p. 517, 653, 800) et dans le Mémoire (*Bull. Soc. math. de France*, 52, 1924, p. 279), j'ai introduit, comme élément central du problème, la surface de Riemann σ décrite par le point $\zeta = F(z)$ lorsque z décrit \mathcal{A} .

2. σ possède les propriétés caractéristiques suivantes. Elle a p feuillets. Elle est limitée : 1° extérieurement par la courbe fermée γ_0 composée du cercle $|\zeta|=1$ parcouru p fois de suite dans le sens trigonométrique [$\arg \zeta$ croît de $(p \cdot 2\pi)$ sur γ_0]; 2° intérieurement par p courbes fermées $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_p$; γ_i ($i=1, 2, \dots, p-1$) se projette sur le cercle $|\zeta|=e^{\lambda_i}$, elle peut avoir des points de rebroussement, l'argument du ζ qui la décrit (dans le sens positif par rapport à σ), et dont la variation totale est (-2π) , pouvant avoir des phases de croissance intercalées entre les phases de décroissance; γ_p est le cercle $|\zeta|=e^{\lambda_p}$. Entre γ_p et γ_{p-1} il y a un feuillet, entre γ_{p-1} et γ_{p-2} se projettent deux feuillets, ..., entre γ_1 et γ_0 s'étalent les p feuillets de σ bordés par γ_0 . σ présente a points de ramification simples intérieurs et

b points de ramification simples frontières ⁽¹⁾ (un zéro d'ordre K de F' donne un point de ramification équivalent à K points simples). On a la relation fondamentale $2a + b = 2p - 2$; b est donc pair et peut être nul. σ est de genre zéro (toute rétrosection la morcelle) et son ordre de connexion est $(p + 1)$. Toute σ ayant les propriétés précédentes est une surface canonique correspondant conformément à la classe (\mathfrak{A}) des aires du plan z représentables conformément sur l'une d'elles \mathfrak{A} . Elle dépend des p paramètres réels λ_i , des $2a + b = 2p - 2$ paramètres réels fixant les points de ramification; avec la rotation arbitraire autour de 0, il reste $3p - 3$ paramètres réels (Riemann-Schottky) caractéristiques d'une classe d'aires planes (\mathfrak{A}) de connexion $(p + 1)$. \mathfrak{A} peut être choisie dans les types canoniques antérieurement choisis par MM. Schottky, Hilbert. Kœbe pour représenter les surfaces de Riemann de genre zéro, de connexion $(p + 1)$.

3. Lorsque $b = 0$, les γ_i ($i = 1, 2, \dots, p$) sont des cercles. On prolonge vers σ l'intérieur en lui adjoignant les p disques circulaires (γ_i) limités par les γ_i . On obtient ainsi σ_1 simplement connexe à p feuillettes recouvrant tous $|\zeta| \leq 1$ et bordée par γ_0 . Le prolongement de σ_1 à l'extérieur de γ_0 peut se faire de plusieurs manières : en voici deux très simples.

4. On peut d'abord adjoindre à σ_1 la surface σ_2 bordée par γ_0 et engendrée par $\zeta = \omega^p$ lorsque ω décrit $|\omega| \geq 1$. On a une surface algébrique fermée $\Sigma_1 = (\sigma_1 + \sigma_2)$, de genre zéro à p feuillettes. On la représente conformément (Schwarz) sur le plan complet u [$u = \infty$ et $\zeta = \infty$ se correspondant] par $u = \pi(\zeta)$ fonction inverse d'un polynôme de degré p ,

$$\zeta = P(u) = P_0(u^p + au + b)$$

[P_0 étant l'un de ces polynômes, a et b deux constantes arbitraires; en imposant à tous ces polynômes un coefficient de u^p égal à 1 en module, $a = e^{i\theta}$ avec θ arbitraire]. Par $u = \pi(\zeta)$, σ est transformée en une aire D , du plan u , limitée par des cassinienues (type canonique de La Vallée Poussin). D (déterminée à un déplacement euclidien près) correspond

(1) Ils seraient points de ramification intérieurs du prolongement analytique de σ et proviennent des zéros de F' situés sur la frontière de \mathfrak{A} ; les rebroussements des γ_i [$i = 1, 2, \dots, (p - 1)$] proviennent de ces zéros d'ordre impair; la relation fondamentale limite le nombre de ces rebroussements et des phases de croissance correspondantes d'arg. ζ . On la démontre directement, ou bien en la rattachant au nombre des zéros d'une différentielle abélienne de première espèce de genre p , qui n'est autre que $(dF:F)$ exprimée à l'aide des fonctions $r(z)$ et $s(z)$, liées par la relation algébrique $\Lambda(r, s) = 0$, associées par M. Schottky à l'aire \mathfrak{A} .

conformément à \mathcal{A} par $u = \pi[F(z)]$ ou $P(u) = F(z)$. La classe des (\mathcal{A}) [avec correspondance conforme entre ses aires] est transformée en une classe (D) [avec correspondance linéaire (déplacement euclidien) $(u/ue^{\theta} + b)$ entre ses aires].

5. On peut aussi prolonger σ_1 par symétrie relativement à γ_0 . On obtient σ'_1 , qui, raccordée à σ_1 , donne Σ_2 , surface algébrique fermée à p feuillet, de genre zéro. $v = \rho(\zeta)$, qui représente conformement σ_1 sur $|v| \leq 1$, représente σ'_1 sur $|v| \geq 1$ et Σ_2 sur le plan complet v . C'est la fonction inverse d'une fraction rationnelle $\zeta = R(v)$, de degré p , à cercle fondamental $|v| \leq 1$. Elle transforme σ en une aire D' , du plan v , limitée intérieurement par les p cassiniennes généralisées $|R(v)| = e^{\lambda_1}, e^{\lambda_2}, \dots, e^{\lambda_p}$ [chacune entourant un zéro simple de $R(v)$ et extérieurement par le cercle $|v| = |R(v)| = 1$ [type canonique nouveau]. Les $R(v)$ se déduisent de l'une d'elles, R_0 , par

$$R(v) = R_0 \left[e^{i\theta} \frac{v - \alpha}{1 - \alpha v} \right],$$

α constante arbitraire de module < 1 . \mathcal{A} et D' se correspondent par $v = \rho[F(z)]$ ou $R(v) = F(z)$. La classe des aires (\mathcal{A}) est transformée en une classe (D') [avec correspondance linéaire (déplacement non euclidien) $\left(v/e^{i\theta} \frac{v - \alpha}{1 - \alpha v} \right)$ entre deux quelconques de ses aires].

6. On peut faire d'autres applications de σ . Par exemple, en lui adjoignant sa symétrique σ' par rapport à γ_0 , et identifiant les γ_i avec les γ'_i , on a une surface de Riemann fermée $[\sigma + \sigma']$, de genre p , image conforme du disque \mathcal{A} à deux faces, qui est une surface de Riemann-Clifford-Klein pour la classe des courbes algébriques $A(r, s) = 0$ de M. Schottky. Nous n'insisterons pas ici sur ces applications.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur l'emploi des potentiels vecteurs généralisés dans l'intégration d'une classe d'équations aux dérivées partielles ⁽¹⁾.

Note ⁽²⁾ de M. GR. C. MOISIL, présentée par M. Hadamard.

Considérons le système d'équations aux dérivées partielles

$$(1) \quad \dots \dots \dots F\psi = \Psi,$$

⁽¹⁾ Pour les notations employées, nous renvoyons à notre Note Sur les systèmes d'équations de M. Dirac du type elliptique (Comptes rendus, 191, 1930, p. 1292).

⁽²⁾ Séance du 8 juin 1931.

où

$$(2) \quad F = \sum_{k=1}^m \gamma_k \frac{\partial}{\partial x^k}.$$

Supposons que les matrices γ_k satisfassent aux relations de Dirac

$$(3) \quad \gamma_h \gamma_k + \gamma_k \gamma_h = 2 \delta_{hk} I.$$

En exprimant ψ à l'aide des potentiels φ , qui jouent un rôle de potentiel vecteur :

$$(4) \quad \psi = F\varphi.$$

on conclut que φ satisfait à

$$(5) \quad \Delta\varphi = \Psi.$$

Nous pourrions donc écrire

$$(6) \quad \varphi = \frac{1}{s_m} \int_{\Omega} \frac{(\vec{MP}, \gamma)}{MP^m} \Psi_M d\omega_M + \frac{1}{s_m} \int_{\Sigma} \frac{(\vec{MP}, \gamma)}{MP^m} \Lambda_M d\sigma_M$$

où Λ_M est la densité inconnue d'un potentiel de simple couche. Si nous prolongeons ψ en dehors de Ω en lui donnant la valeur 0, par continuité extérieure nous pouvons arriver à

$$(7) \quad \frac{1}{2} (n_P \gamma) \Lambda_P - \frac{1}{s_m} \int_{\Sigma} \frac{(\vec{MP}, \gamma)}{MP^m} \Lambda_M d\sigma_M = - \frac{1}{s_m} \int_{\Omega} \frac{(\vec{MP}, \gamma)}{MP^m} \Psi_M d\omega_M,$$

P étant sur Σ .

C'est un système d'équations intégrales à intégrales principales. Il est singulier. En effet si Λ_0 est constant et arbitraire, $(n_P \gamma) \Lambda_0$ est une solution de (7). On le montre en s'appuyant sur l'identité

$$(8) \quad \frac{1}{2} e = \int_{\Sigma} \frac{(\vec{MP}, \gamma) (n_M \gamma)}{MP^m} d\sigma_M$$

où P est sur Σ ; (7) peut être écrit

$$(9) \quad \frac{1}{2} \Lambda_P - \frac{1}{s_m} \int_{\Sigma} \frac{(n_P \gamma) (\vec{MP}, \gamma)}{MP^m} \Lambda_M d\sigma_M = - \frac{1}{s_m} \int_{\Sigma} \frac{(n_P \gamma) (\vec{MP}, \gamma)}{MP^m} \Psi_M d\omega_M;$$

si nous intégrons (9) sur Σ , le premier membre s'annule. La condition de

compatibilité est satisfaite car on peut s'assurer que l'intégrale du second membre sur Σ est aussi nulle.

La méthode employée dans cette Note peut être étendue aux systèmes pour lesquels les relations (3) sont remplacées par l'hypothèse qu'il existe des matrices $\bar{\gamma}_h, \lambda_h, \mu_h$ telles que

$$(10) \quad \bar{\gamma}_h \gamma_k + \gamma_k \bar{\gamma}_h + \lambda_h \mu_k + \lambda_k \mu_h = 2 \delta_{hk} e.$$

De même la méthode employée dans la Note précédemment citée est valable si l'on suppose que la relation (3) de M. Dirac est remplacée par l'hypothèse qu'il existe des matrices γ_h telles que

$$(11) \quad \bar{\gamma}_h \gamma_k + \gamma_k \bar{\gamma}_h = 2 \delta_{hk} e.$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Des équations $s = f(x, y, z, p, q)$ qui admettent un invariant du second ordre.* Note de M. R. GOSSE, présentée par M. E. Goursat.

Ces équations (1) ne peuvent être que de la forme

$$\frac{da(x, y, z, p)}{dy} = b(x, y, z, q)$$

et la condition nécessaire et suffisante pour qu'une telle équation admette une involution d'ordre 2 s'écrit

$$(1) \quad \frac{\partial}{\partial y} l(x, y, z, p) = \frac{db}{dx}.$$

L'équation proposée admet alors l'invariant

$$u = \frac{da}{dx} - l.$$

La condition (1), outre qu'elle permet une discussion simple et uniforme des différentes formes possibles de a et de b , invite à essayer la transformation de Bäcklund

$$(2) \quad P = l(x, y, z, p), \quad Q = b(x, y, z, q)$$

(1) GOURSAT, *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, 1, 1889, p. 31-78.

et il y a là une méthode générale pour coordonner et compléter les résultats obtenus sur cette question par MM. Goursat ⁽¹⁾ et Lainé ⁽²⁾, et moi-même (GOSSE, *Annales de Toulouse*, 2^e série, 12, p. 113 et suiv.

Pour en mesurer la puissance, on peut remarquer qu'elle fournit immédiatement les deux transformations qui ont été données par M. Lainé ⁽³⁾ et moi-même ⁽⁴⁾ pour intégrer l'équation

$$s = p \left(\frac{\sqrt{q+x}}{z-y} - \frac{q}{z+x} \right).$$

J'en ai de plus fait l'application à l'équation

$$(3) \quad s = 2\sqrt{(z+x)^2+p} [z+x+\sqrt{(z+x)^2+p}] \left(\frac{\sqrt{q+x}}{z-y} - \frac{q}{\sqrt{(z+x)^2+p}} \right)$$

qui est la seule, de la catégorie étudiée, qu'on n'ait pu ramener jusqu'ici à une équation linéaire, quand X ne se réduit pas à une constante ⁽⁵⁾.

On peut prendre ici

$$a = L \frac{z+x+\sqrt{(z+x)^2+p}}{z-y}, \quad b = \frac{\sqrt{q+x}}{z-y},$$

$$l = \frac{y+x}{z-y} [z+x+\sqrt{(z+x)^2+p}].$$

La transformation (2), qui donne (3) si l'on élimine Z, donne, si l'on élimine z,

$$d(z-y) = (z-y)^2 \left[\frac{P^2 dx}{(X+y)^2} + Q^2 dy \right] - 2(z-y) \left[\frac{P(z+X)}{z-y} dx + Q dy \right],$$

ce qui s'écrit, en posant $z_1 = e^{-z}$,

$$-d \left[\frac{Z_1^2}{(Z-y)} \right] = \left[\frac{P_1^2}{(X+y)^2} + \frac{2P_1 Z_1}{X+y} \right] dx + Q_1^2 dy.$$

On a alors

$$s_1 = \frac{P_1}{X+y},$$

$$z_1 = y \tilde{z}'(x) + \eta_1(y) + \tilde{z}_1(x) \quad (\text{avec } \tilde{z}_1' = X \tilde{z}_1'),$$

et la solution générale de (3) est donnée par la formule

$$\frac{y \tilde{z}' + \eta_1 + \tilde{z}_1}{Z-y} + y \tilde{z}'' + 2 \tilde{z}_1' \eta_1 + \int (\tilde{z}_1'^2 + 2 \tilde{z}_1 \tilde{z}_1') dx + \eta_1^2 dy = 0.$$

⁽¹⁾ GOURSAT, *loc. cit.*

⁽²⁾ LAINÉ, *Thèse de Doctorat*, Cracovie, Imprimerie de l'Université, 1928.

⁽³⁾ LAINÉ, *loc. cit.*

⁽⁴⁾ GOSSE, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 363.

⁽⁵⁾ LAINÉ, *loc. cit.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les caractéristiques des systèmes en involution d'équations aux dérivées partielles.* Note de M. G. CERF, présentée par M. Goursat.

Un système en involution de ν équations aux dérivées partielles d'ordre n à l'inconnue z , fonction de variables indépendantes x_1, \dots, x_m , admet des caractéristiques à $m - \nu$ dimensions, dépendant d'un nombre fini de constantes arbitraires : par chaque élément de contact d'ordre n du système donné, il passe une de ces caractéristiques et une seule ⁽¹⁾. Il peut se faire qu'une intégrale quelconque du système étant considérée, il existe une infinité d'autres intégrales admettant avec elle le long d'une caractéristique un contact d'ordre inférieur à n . Le but de la présente Note est de donner un moyen de former de tels systèmes.

Nous donnerons les indications sur un cas particulier, la généralisation pouvant être faite aisément. L'exemple choisi est celui d'un système en involution (S) de quatre équations du second ordre à trois variables indépendantes, il a fait l'objet de recherches de M. E. Cartan ⁽²⁾; il admet une famille de caractéristiques à une dimension du deuxième ordre dépendant de huit paramètres arbitraires; il est équivalent à un système de quatre équations de Pfaff (Σ) de classe 8, son intégration est, en général, équivalente à celle d'un système de deux équations aux dérivées partielles du troisième ordre à deux variables indépendantes.

En procédant de la manière suivante, on peut former un système (S) qui admette des caractéristiques du premier ordre dépendant de 7 paramètres : à un élément de contact du premier ordre d'un espace (e) à 3 dimensions, on fait correspondre une variété ponctuelle (V) à 3 dimensions d'un espace à 4 dimensions (E), et à toute surface de (e), l'enveloppe des variétés (V) correspondant à ses éléments. Pour certaines correspondances, convenablement choisies, il se trouve que, pour les surfaces intégrales dans (e) d'une équation aux dérivées partielles du deuxième ordre à deux variables indépendantes, l'enveloppe dans (E) est « osculatrice » à ses enveloppées. Ces enveloppes constituent alors l'intégrale générale d'un système de la forme cherchée.

A toute équation aux dérivées partielles du second ordre à deux variables

⁽¹⁾ J. BRUDON, *Ann. Éc. Norm.*, 3^e série, 13, 1896, Supp. p. 19.

⁽²⁾ *Bull. Soc. math. de Fr.*, 39, 1911, p. 436.

indépendantes, on peut, en général faire correspondre une infinité de tels systèmes: du système de Pfaff déduit de l'équation du deuxième ordre, on tire immédiatement 4 équations, dont l'ensemble, de classe 8, joue le rôle de système équivalent à (ε) . D'ailleurs, la détermination du système (S) peut se faire ainsi: dans l'espace à 5 dimensions: x, y, z, p, q , on peut représenter, quant aux éléments du premier ordre, les caractéristiques de l'équation du second ordre par des courbes; ce sont des courbes intégrales d'une équation aux dérivées partielles du premier ordre, dont le cône des tangentes est à 3 dimensions. Une intégrale complète de cette équation du premier ordre fournit un mode de correspondance; les différents systèmes (S) obtenus à partir d'une même équation du second ordre sont équivalents par rapport au groupe des transformations de contact de l'espace à 4 dimensions.

Dans l'exemple choisi les cas d'exceptions donnent des résultats intéressant l'intégration des équations du deuxième ordre, mais qui ont été obtenus déjà par d'autres méthodes.

Les généralisations envisagées au début ont rapport au nombre de dimensions des espaces (e) et (E) , ainsi qu'à l'ordre de l'élément de contact choisi dans (e) .

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un problème de M. Lusin.*

Note de M. S. MAZURKIEWICZ, présentée par M. Émile Borel.

La présente Note contient la réponse négative à la question suivante posée par M. Lusin ⁽¹⁾: soit

$$F(z) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k z^k \quad \text{et} \quad \sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2$$

convergente; peut-on démontrer l'existence d'une courbe fermée, rectifiable L , située dans le cercle $|z| = 1$, ayant avec la circonférence $|z| = 1$ un ensemble de points communs de mesure positive, et telle que l'intégrale double $\int \int |F'(z)|^2 dw$, étendue à l'intérieur de L , ait une valeur finie?

La méthode dont je me servirai est due à MM. Banach et Saks (BANACH, *Bull. Sc. math.*, 2^e série, 50, mars 1926. — SAKS, *Fund. Math.*, 10, p. 186-

(¹) *Bull. Calcutta Math. Soc.*, 20, 1930, p. 150.

196. — STEINHAUS, *Studia Math.*, 1, p. 51-81) et basée sur les recherches de M. Baire.

Soit U l'ensemble de fonctions

$$F(z) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k z^k$$

telles que $\sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2$ converge. Définissons la *norme* $\|F\|$ de $F(z)$ par l'égalité

$$\|F\| = \sqrt{\sum_{k=0}^{\infty} c_k^2}.$$

U devient alors un ensemble vectoriel, normé, séparable et complet (cf. BANACH, *Studia Math.*, 1, p. 211). Posons $z = re^{i\varphi}$ et soit A_m l'anneau : $1 - \frac{1}{m} \leq r \leq 1 - \frac{1}{2m}$. Soit V_m l'ensemble des $F \in U$ telles que $|F'(z)| > m^{\frac{2}{3}}$ pour $z \in A_m$. Posons

$$W_p = \sum_{m=p}^{\infty} V_m.$$

Comme $\lim_{j \rightarrow \infty} \|F_j\| = \|F\|$ entraîne $\lim_{j \rightarrow \infty} F_j(z) = F(z)$, donc aussi

$$\lim_{j \rightarrow \infty} F'_j(z) = F'(z),$$

uniformément pour $z \in A_m$, les ensembles V_m et W_p sont *ouverts* dans U .

Soient p un entier positif, $n > 0$, $f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} b_k z^k$ une fonction de U . Déterminons un entier q tel que

$$\sum_{k=q+1}^{\infty} |b_k|^2 < \left(\frac{\eta}{2}\right)^2$$

et soit m un entier supérieur à la fois à $\left(\sum_{k=1}^q k |b_k|\right)^{\frac{1}{3}}$, à p et à $2^{16} \pi^4 \eta^{-4}$.

Posons

$$g(z) = \sum_{k=0}^q b_k z^k - 16m^{-\frac{1}{3}} \log(1 - z^m).$$

On aura $\|f - g\| < \eta$ et $|g'(z)| > m^{\frac{2}{3}}$ pour $z \in A_m$. Donc $g \in V_m < W_p$. Il en résulte que W_p est *dense* dans U . Donc le complémentaire de W_p est

de première catégorie dans U . U étant complet l'ensemble $Y = \prod_{p=1}^{\infty} W_p$ n'est pas vide ⁽¹⁾.

Soit $h(z)$ une fonction de Y . Supposons qu'il existe une courbe fermée, rectifiable L , située dans le cercle $\varphi \leq 1$, ayant avec la circonférence $r=1$ un ensemble de points communs E de mesure positive et telle que l'intégrale $\int \int |h'(z)|^2 d\omega$ étendue à l'intérieur D de L est finie. On peut supposer en outre que L ne passe pas par le point $z=0$. Une généralisation facile d'un théorème de M. Banach (*Fund. Math.*, 7, p. 225 et suiv.) montre que presque pour chaque valeur de φ_0 la demi-droite $\varphi = \varphi_0$ rencontre L en un nombre fini de points. Il en résulte l'existence d'un nombre positif $\beta < 1$ et d'un ensemble $E_1 \subset E$ de mesure $\mu > 0$, tel que l'ensemble B de points z satisfaisant aux inégalités $1 - \beta \leq r < 1$, $\varphi \in E_1$ est intérieur à L . Donc $B_m = (A_m \times B) \subset D$ pour $m > \frac{1}{\beta}$. La mesure superficielle de B_m est $\geq \frac{\mu}{2m}$. D'autre part, pour une infinité d'indices m on a $h \in V_m$, et, par suite, $|h'(z)| > m^{\frac{3}{2}}$ pour $z \in A_m$. Donc pour une infinité d'indices m

$$\int \int_D |h'(z)|^2 d\omega \geq \int \int_{B_m} |h'(z)|^2 d\omega \geq \frac{1}{2} \mu \sqrt{m}.$$

On voit que $\int \int_D |h'(z)|^2 d\omega$ ne peut pas être finie. C. Q. F. D.

CINÉMATIQUE APPLIQUÉE. — *Sur les chaînes fermées à cinq couples rotoïdes, déformables au premier degré de liberté.* Note ⁽²⁾ de M. F. E. MYARD, présentée par M. M. d'Ocagne.

Nous avons ⁽³⁾ indiqué la solution d'une chaîne fermée à cinq couples rotoïdes, déformable au premier degré de liberté (ou chaîne n° 1).

Le développement de cette question et de ses conséquences nous a conduit à un travail étendu. Nous le publierons prochainement; nous nous contenterons ici d'indiquer brièvement le schéma des sujets nouveaux qui seront traités dans ce Mémoire :

⁽¹⁾ D'après la généralisation du théorème de M. Baire, due à M. Hausdorff.

⁽²⁾ Séance du 8 juin 1931.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1194 et 1352.

A propos de la chaîne n° 1, M. Raoul Bricard nous a suggéré de donner une démonstration complémentaire en faisant appel aux considérations de congruences; dans le cas présent, en montrant que les cinq axes de cette chaîne s'appuient constamment sur un système de deux droites. C'est cette suggestion — dont nous remercions M. R. Bricard — qui nous a fait établir la démonstration complémentaire que contiendra le Mémoire.

A cette chaîne fermée n° 1, à plan de symétrie, qui constitue la première solution maintenant connue de tels systèmes articulés, nous allons ajouter un deuxième exemple. Cette chaîne n° 2, sans plan de symétrie, et pour laquelle, dans le Mémoire (comme dans le cas de la chaîne n° 1) nous donnerons une double démonstration, est obtenue comme suit :

Supposons la réunion, ou plutôt, la contraction de deux isogrammes égaux articulés disposés de manière à posséder un côté commun, les deux axes d'articulation aux extrémités de ce côté commun étant confondus.

Si nous supprimons le côté commun, ainsi qu'une articulation de façon que les deux côtés correspondant à cette articulation (qui sont en prolongement rectiligne ou oblique) ne forment plus qu'une seule et même barre, nous aurons cette chaîne n° 2 annoncée, à cinq couples rotoïdes.

Évidemment, si dans cette chaîne n° 2, on maintient l'articulation des deux côtés (en prolongement), on a une chaîne à six articulations, déformable au deuxième degré de liberté.

Nous montrerons, dans le Mémoire précité, l'existence d'un hyperboloïde articulé, ne possédant que des couples rotoïdes (1), et constituant une application directe de la chaîne n° 1.

Nous verrons que, dans ses déformations, l'hyperboloïde présente un cercle de gorge dont le rayon varie entre les deux limites zéro et r , tandis que les positions successives de ce cercle restent comprises entre deux plans limites parallèles, le rayon étant alors $\frac{r}{\sqrt{2}}$ pour chacune de ces deux positions.

Nous envisagerons aussi, dans ce Mémoire, la question des chaînes fermées à six couples rotoïdes.

(1) On connaît la théorie relative à l'hyperboloïde articulé classique dans lequel les génératrices (des deux systèmes) sont liées entre elles par *couples sphériques*.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur les tourbillons secondaires se produisant à l'aval d'un obstacle immergé dans un liquide.* Note ⁽¹⁾ de MM. E. CRAUSSE et J. BAUBIAC, présentée par M. L. Lecornu.

L'objet de cette Note est l'exposé de divers résultats relatifs à l'étude des tourbillons secondaires se produisant dans le sillage d'un obstacle immergé dans un liquide ⁽²⁾.

Les obstacles étudiés sont des cylindres droits à base circulaire, de diamètre compris entre 8 et 100^{mm} et de hauteur égale à 300^{mm}.

Certains (ceux de 8 à 16^{mm}) sont placés dans un ajutage de 30^{cm} de diamètre précédée d'une tubulure donnant un mouvement en bloc des particules liquides.

Les autres (ceux de 20 à 100^{mm}) sont étudiés par translation dans de l'eau immobile.

Les vitesses sont mesurées par la méthode chronophotographique dans le premier cas, directement dans le second. Les périodes sont mesurées, soit par la méthode thermique décrite dans une précédente Note, soit directement.

I. *Naissance des tourbillons.* — Après l'apparition des tourbillons alternés et pour une vitesse critique donnée, les bords du sillage présentent des

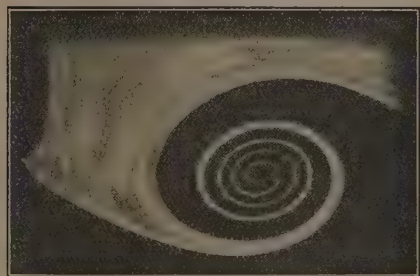


Fig. 1. — Tourbillon d'ouverture.

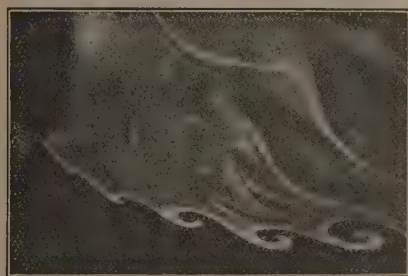


Fig. 2. — Tourbillons secondaires.

Photographie des tourbillons produits derrière un obstacle, plan semi-circulaire obturant la demi-section d'un ajutage cylindrique de 15^{cm} de diamètre.

ondulations. Si la vitesse croît, ces ondulations se transforment en encoches qui s'enroulent ensuite sur elles-mêmes jusqu'à présenter la forme caractéristique des tourbillons (*fig. 2*).

⁽¹⁾ Séance du 8 juin 1931.

⁽²⁾ Voir Note précédente, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1355.

A chaque variation brusque de la vitesse, il se produit sur les bords de l'obstacle deux tourbillons symétriques du régime transitoire (*fig. 1*) que nous laissons de côté dans cette Note.

La vitesse critique correspondant à la formation des premières ondulations est de l'ordre de 3 cm/sec pour les obstacles de 8 à 16^{mm} de diamètre.

II. *Étude de la période.* — Les variables envisagées sont : le diamètre D du cylindre, la période T des tourbillons, la vitesse relative V du fluide et de l'obstacle, le coefficient cinématique de viscosité ν du liquide.

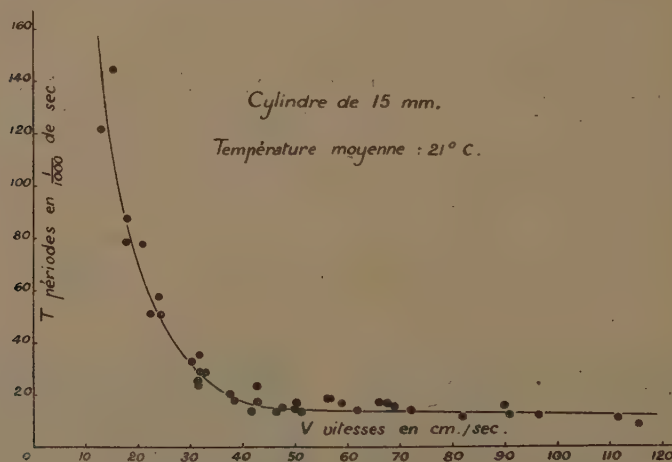


Fig. 3. — Variation de la période en fonction de la vitesse pour un cylindre, $D = 15^{\text{mm}}$, placé dans un champ de vecteurs vitesses uniforme.

1° *Influence de la vitesse sur la période, D et ν restant constants.* — La vitesse varie de 3 à 120 cm/sec. La courbe $T(V)$ obtenue présente l'allure indiquée par la figure 3. Lorsque la vitesse croît, tout en restant inférieure à 40 cm/sec environ, la période diminue très rapidement; pour des vitesses supérieures à cette valeur, la période ne décroît que très lentement.

2° *Influence du diamètre sur la période, V et ν restant constants.* A vitesse constante, la période croît avec le diamètre. Cette augmentation est sensible aux vitesses inférieures à 40 cm/sec, alors qu'aux vitesses plus élevées, le diamètre semble avoir peu d'influence sur la période.

3° *Influence de la viscosité sur la période, V et D restant constants.* — Nous avons étudié des obstacles de diamètres compris entre 20 et 60^{mm} déplacés à des vitesses variant de 4 à 14 cm/sec, d'abord dans de l'eau, puis dans une

solution sucrée environ 2 fois plus visqueuse que l'eau. Pour une vitesse et un diamètre donnés, la période croît avec la viscosité.

III. *Influence de la longueur de l'obstacle.* — Des cylindres de 18^{mm} de diamètre et de longueur comprise entre 300 et 20^{mm} sont successivement étudiés. Ces cylindres, placés dans un ajutage de 300^{mm} de diamètre, sont disposés symétriquement par rapport au plan médian horizontal de l'ajutage. La vitesse varie de 4 à 9 cm/sèc. Les périodes sont mesurées directement. Le liquide utilisé est l'eau. Pour une même vitesse, aucune différence appréciable n'est constatée sur la valeur de la période correspondant à chacun de ces cylindres. L'influence des extrémités est donc bien moins considérable que dans le cas des tourbillons alternés.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Les bandes de Raffety et le spectre des comètes.*

Note (1) de M. **FERNAND BALDET**, transmise par M. Ernest Esclangon.

Les gaz entourant le noyau des comètes émettent, comme on le sait, un spectre caractéristique dont j'ai donné la description en 1926 (2). L'identification des radiations, dont les principales se trouvent entre $\lambda 3988$ et $\lambda 4125$, a fait l'objet d'assez nombreuses recherches sans aboutir à des résultats définitifs. On a surtout rapproché ce groupe d'une série de très faibles radiations émises par le cône bleu de la flamme du bec Meker, que Raffety avait signalées en 1916. Mais, après avoir repris la question, j'étais arrivé à conclure que l'identification des deux spectres était prématurée à cause des lacunes qu'ils présentent l'un par rapport à l'autre (3). Cependant le nom de bandes de Raffety a été souvent employé depuis pour désigner le groupe de radiations cométaires, aussi bien dans des Mémoires que dans des Ouvrages d'enseignement. Tout récemment une étude importante leur a été consacrée (4) et l'auteur conclut que, si l'identification des deux systèmes n'est pas absolument certaine, « elle semble néanmoins hautement probable ».

En fait on a toujours été gêné dans ces recherches par l'insuffisance de nos connaissances sur les bandes de Raffety. Or M. Grenat, à l'Observa-

(1) Séance du 8 juin 1931.

(2) *Annales de l'Observatoire de Meudon*, 7, 1926, p. 103.

(3) *Loc. cit.*, p. 104.

(4) N. T. BOBROVNIKOFF, *The Raffety Bands in Comets* (*Astrophysical Journal*, 73, 1931, p. 61).

toire de Meudon, vient de les obtenir avec intensité et pureté dans la flamme du chalumeau oxyacétylénique et les a interprétées ⁽¹⁾. Il est donc aisé maintenant de trancher la question. La simple comparaison des photographies des spectres des comètes, obtenues aussi bien au prisme-objectif qu'au spectrographe à fente, avec la bande de Raffety à λ 4025 donnée par un spectrographe à petite dispersion est démonstrative: il n'y a aucune ressemblance entre les deux groupes de radiations, et les coïncidences approximatives observées entre quelques raies sont fortuites.

Bande de Raffety (Grenat).			Comètes.		
Branches.	Int.	λ moyens.	Int.	λ Baldet.	λ Bobrovnikoff.
.....	—	—	3.....	3988,4	3987,0
.....	—	—	4.....	3993,1	3993,3
.....	—	—	4.....	4002,0	4002,9
.....	—	—	8.....	4014,5	4014,3
.....	—	—	8.....	4020,1	4020,0
R.....	8	4026,5	—	—
R.....	3	4030,2	—	—
Q ₂	1	4033,8	3.....	4032,6	4031,5
Q _{2.3}	7	4037,4	—	—
Q ₄	8	4040,2	9.....	4039,6	4039,3
Q ₅	9	4043,6	9.....	4043,0	4042,4
P ₂	3	4044,9	—	—
Q ₆	10	4047,9	—	—
P ₄	6	4051,0	10.....	4051,6	4052,1
Q ₇	9	4053,1	—	—
P ₅	7	4058,0	—	—
Q ₈	8	4059,4	—	—
P ₆	8	4065,8	—	—
Q ₉	4	4066,7	7.....	4067,7	4067,2
P ₇	8	4074,5	9.....	4074,0	4074,2
Q ₁₀	2	4075,2	—	—
P ₈	7	4084,2	2.....	4085,1	4085,8
P ₉	6	4094,9	—	—
.....	—	—	3.....	4099,6	4099,6
P ₁₀	4	4106,6	—	—
.....	—	—	3.....	4109,3	4109,1
P ₁₁	2	4119,6	—	—
.....	—	—	1.....	4124,6	—

(¹) H. GRENAT, *Identification du spectre de Raffety* (Comptes rendus, 192, 1931, p. 1553. ci-dessous).

Le tableau ci-contre résume les mesures. On y trouvera, en regard des longueurs d'onde moyennes des groupes de raies de la bande de Raffety qui ne sont pas séparées à faible dispersion, les longueurs d'onde des radiations cométaires d'après les mesures concordantes de Bobrovnikoff⁽¹⁾ et les miennes.

Ce tableau montre nettement que, malgré les quelques coïncidences ayant attiré l'attention dès le début, il n'y a aucune identification possible entre la bande de Raffety et les radiations du noyau des comètes dont l'origine reste, par conséquent, encore à découvrir.

Remarquons que la bande de Raffety est émise par la même molécule CH qui donne naissance aux bandes bien connues des hydrocarbures situées de part et d'autre à $\lambda 4300$ et $\lambda 3900$. Or ces bandes n'ont jamais été observées avec certitude dans les comètes alors qu'elles devraient, semble-t-il, y être intenses si la bande de Raffety s'y trouvait.

THÉORIE DE LA RELATIVITÉ. — *Contribution à l'étude du problème statique dans la théorie de la relativité.* Note⁽²⁾ de M. CH. RACINE, présentée par M. Élie Cartan.

M. Levi-Civita a étudié⁽³⁾ les solutions des équations de la gravitation d'Einstein dans le cas où les masses matérielles sont au repos. L'élément linéaire de l'espace-temps est alors de la forme

$$(1) \quad ds^2 = V^2 dt^2 - d\sigma^2,$$

où V est une fonction des trois variables d'espace x_1, x_2, x_3 ; $d\sigma$, l'élément linéaire d'un espace de Riemann (E) à trois dimensions.

Soient R_{ij} les tenseurs de courbure riemannienne contractés de l'espace (E), V_i, V_{ij}, \dots les dérivées covariantes relativement à cet espace et aux variables x_i, x_j, \dots de la fonction V ; Δ , enfin, le second paramètre différentiel de Beltrami, lui aussi relatif à (E).

Les équations de la gravitation hors des masses peuvent alors s'écrire :

$$(2) \quad R_{ij} + \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial x^j} = 0,$$

$$(3) \quad \Delta V = 0.$$

(1) *Op. cit.*, p. 68.

(2) Séance du 8 juin 1931.

(3) *Atti della reale Accademia dei Lincei*, 5^e série, 26, 1917, p. 458 à 461.

La dernière de ces équations permet d'énoncer au sujet de la fonction V quelques propriétés intéressantes.

Considérons en effet un domaine (D) de l'espace (E) d'un seul tenant et simplement connexe. Supposons que dans ce domaine la métrique soit partout régulière et admette des éléments du premier ordre partout finis et continus. Il existera pour un tel domaine une formule de Green généralisée relative à la fonction V et à une autre fonction U assujettie seulement à être finie et continue ainsi que ses dérivées du premier ordre. Il suffit pour l'écrire de remplacer dans la formule classique le laplacien par le paramètre différentiel du second ordre relatif à (E) :

Si dans cette formule on fait $U=1$, comme l'on a

$$\Delta V = 0,$$

on peut énoncer le théorème suivant :

I. *Le flux à travers toute surface fermée intérieure à (D) du champ de vecteurs V_i est nul.*

Prenons en second lieu pour fonction U la fonction que M. Hadamard a nommée la solution élémentaire de l'équation (3). Les travaux de M. E. E. Levi et de M. G. Giraud nous ont appris à former de telles solutions ⁽¹⁾. Soient P un point du domaine (D) , M un point variable du même domaine, ρ la distance géodésique de M et de P . On pourra écrire

$$(4) \quad U = \frac{1}{\rho} + W,$$

W , dans un voisinage suffisamment petit du point P , étant continu et fini ainsi que ses dérivées jusqu'au troisième ordre et de plus satisfaisant à l'inégalité

$$|W| < \rho K$$

où K est un nombre positif ne dépendant pas du choix du point P . Cette solution élémentaire pourra être choisie de telle sorte qu'elle soit constante sur une surface Σ fermée, quarrable et de surface finie entourant le point P . La formule de Green appliquée au domaine compris entre cette surface Σ et une petite sphère géodésique de rayon arbitrairement petit et de centre P , contenue tout entière à l'intérieur de Σ , nous conduira à la formule sui-

⁽¹⁾ *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 43, 1926, p. 65-76.

vante :

$$(5) \quad V(P) = \frac{\int_{\Sigma} V \frac{d\Omega}{dn_i} d\omega}{\int_{\Sigma} \frac{d\Omega}{dn_i} d\omega},$$

Il est aisé de voir que les dérivées $\frac{d\Omega}{dn_i}$ prises sur Σ par rapport à la normale intérieure sont toujours positives dans un voisinage suffisamment petit de P . Cette formule généralise donc la formule de la moyenne relative aux fonctions harmoniques. Dans le domaine (D) la fonction V sera, par conséquent, monotone.

Considérons maintenant un espace de Riemann fermé ou ouvert mais sans frontière, à connexion simple et tel que sa métrique ainsi que ses éléments du premier ordre soient en tous points réguliers.

Si une fonction V définie dans un tel espace par l'équation (3) est assujettie, en outre, à être bornée supérieurement et inférieurement à y être partout continue ainsi que ses dérivées du premier ordre, devant être monotone en tout point, elle se réduira nécessairement à une constante.

Or les équations (2) montrent que si V est une constante les R_{ij} sont nuls. L'espace (E) étant à trois dimensions, on en déduit que les symboles à quatre indices sont nuls aussi. La métrique est donc euclidienne. On peut, par suite, énoncer la proposition suivante :

II. *Si un espace-temps est défini par une métrique telle que (1) et si l'on astreint cette métrique à être partout régulière ainsi que ses éléments du premier ordre et à vérifier les équations (2) et (3) du champ extérieur, l'espace (E) étant simplement connexe et sans frontière et V borné, cette métrique est nécessairement partout euclidienne.*

Notons, en terminant, une remarquable conséquence du théorème I. Soit un espace-temps de la forme (1) et satisfaisant aux conditions du champ extérieur. Soient (E) l'espace qui lui est associé et (D) un domaine de cet espace. Ce domaine sera dit *meubleable* si l'on peut à son intérieur définir un domaine (D') auquel on puisse attacher une métrique de la forme (1) mais satisfaisant aux conditions du champ intérieur. Elle devra se raccorder aux éléments du second ordre près à la métrique du domaine (D) le long de leur frontière commune. Cela permettra d'appliquer encore la formule de Green généralisée dans tout le domaine (D) . Or les équations du champ intérieur dans (D') donnent

$$(6) \quad \frac{\Delta V}{V} = \mu \quad (\mu > 0),$$

ΔV y gardera donc un signe constant et y sera partout différent de zéro. d'où le théorème :

III. *Un domaine du champ extérieur n'est meuble que si l'intégrale de flux, relative au champ de vecteurs V_i , prise sur une surface fermée quelconque entourant totalement ce domaine est différente de zéro.*

Dans le cas statique la présence de matière est donc essentiellement liée à celles de singularités du champ extérieur.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'application de la mécanique quantique à la cinétique chimique.* Note (1) de M. L. GOLDSTEIN, présentée par M. M. de Broglie.

Les méthodes de la mécanique quantique ont été appliquées par plusieurs auteurs à l'étude théorique des réactions chimiques. Dans la plupart de ces recherches on essayait de traiter (2) simultanément deux problèmes de nature différente, le problème *élémentaire* (relatif à un petit nombre d'atomes ou molécules) et le problème *statistique* relatif au milieu où s'effectue la réaction. Il semble que la mécanique quantique ne s'applique qu'au premier de ces problèmes.

Considérons l'ensemble des partenaires d'une réaction dans le problème élémentaire. C'est là un système type rencontré en mécanique quantique. On sait en effet qu'au cours de la réaction ce système passe par divers états. L'étude complète de ce processus comporte donc, d'une part, la description de ces états (par une fonction d'onde), le calcul de l'énergie du système dans ces états, et, d'autre part, les *transitions* entre ces états.

Le premier de ces deux problèmes a été étudié par London (3) dans le cas d'une réaction bimoléculaire et la théorie a été appliquée avec succès à la réaction homogène H^2 ortho + H \rightleftharpoons H^2 para + H, étudiée récemment (4). Le deuxième problème, celui des transitions, se rattache à l'étude des processus de choc (5). Nous nous proposons dans ce qui suit de donner un

(1) Séance du 8 juin 1931.

(2) L. ROGINSKY et L. ROSENKEWITSCH, *Z. phys. Chem.*, (B), 10, 1930, p. 47. — La littérature antérieure est discutée en détail dans ce travail.

(3) F. LONDON, *Sommerfeld Festschrift*, Leipzig, 1928, p. 104.

(4) A. FARKAS, *Z. phys. Chem.*, (B), 10, 1930, p. 419. — H. EYRING et M. POLANYI, *Ibid.*, 12, 1931, p. 279.

(5) *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1022.

résumé qualitatif ⁽¹⁾ de l'étude d'un problème particulier, relatif à la formation d'une molécule homopolaire à partir de ses constituants. On s'est borné au cas expérimentalement étudié de la recombinaison des atomes H libres, en négligeant le spin protonique et leur rotation.

Considérons un atome H en mouvement par rapport à un autre, au proton duquel est fixé un système de référence. Ce système peut être décrit par une équation de Schrödinger :

$$(1) \quad \Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} [W - V(r)]\psi = 0,$$

μ est la masse réduite du système. Il est clair que la région de l'espace intéressante pour le processus en question est la zone moléculaire de Heitler et London où le couplage des deux atomes correspond à

$$(2) \quad V(r) = {}^3\Sigma(r) \quad \text{ou} \quad {}^1\Sigma(r)$$

suivant les symétries possibles des coordonnées des électrons. Certes les potentiels Σ correspondent au mouvement relatif *adiabatique* des deux atomes. Plus exactement, le mouvement doit être adiabatique par rapport au mouvement électronique dans les atomes. Si l'on compare les vitesses atomiques *cinétiques* aux vitesses orbitales des électrons dans les atomes H, à l'état fondamental, on voit que l'application de (2) est légitime. On se bornera ici au cas de ${}^1\Sigma(r)$, le plus intéressant. On connaît la forme approximative de cette fonction que l'on pourrait introduire en (1). Au lieu de faire cela il est plus utile d'employer une fonction de potentiel semi-empirique qui constitue une meilleure approximation de l'interaction que celle obtenue par la méthode directe de Heitler-London. Une telle fonction a été donnée par Morse ⁽²⁾, elle s'écrit

$$(3) \quad V(r) = De^{-2a(r-r_0)} - 2De^{-a(r-r_0)}$$

où D est l'énergie de dissociation de la molécule, a une constante, r_0 la distance à l'état fondamental, nombre quantique de vibration zéro, des noyaux de la molécule. Ces constantes se calculent à partir des données contenues dans le spectre moléculaire. Après des changements de variables simples (1) se réduit avec (3), après avoir séparé la partie angulaire $Y(\theta, \varphi)$ analogue à celui du problème de l'atome H,

$$\Psi(\rho, \theta, \varphi) = R(\rho) Y(\theta, \varphi), \quad r' = r - r_0.$$

$$(1) \quad \frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left(\frac{K^2}{D} \frac{W}{\rho^2} + \frac{K}{\rho} - \frac{1}{4} \right) R = 0, \quad \rho = \frac{4\pi\sqrt{2\mu D}}{h} e^{-ar'}, \quad K = \frac{2\pi\sqrt{2\mu D}}{ah}.$$

Ici on distingue deux cas tout comme dans le problème de Kepler. Le premier, étudié par Morse, est celui relatif à $W < 0$, donc au spectre discret de ce système, de la molécule. Les valeurs propres de l'équation précédente représentent, avec une bonne

(1) Les calculs et les détails de la discussion seront publiés ailleurs.

(2) P. M. MORSE, *Phys. Rev.*, 35, 1929, p. 57.

approximation, les niveaux de vibration de la molécule W_v , et les fonctions propres correspondantes sont des polynômes de Laguerre généralisés, le nombre quantique de vibration v ne peut admettre qu'un nombre *fini* de valeurs depuis zéro jusqu'à un nombre où la molécule se dissocie.

Dans le problème qui nous occupe $W > 0$, l'énergie de l'atome incident est positive et l'on se trouve en présence de l'équation d'onde relative au spectre continu. La solution de (4) dans ce cas est analogue à celle du problème de champ central dans le spectre continu (fonction hypergéométrique confluyente). Quant au problème de la *formation* de la molécule, il est ramené à un problème de *transition* d'un état d'énergie positive vers l'un des états discrets. Il est clair que pour le calcul de ce processus, on devrait disposer des fonctions d'ondes qui représentent de bonnes approximations pour les états qui y interviennent. Or, la méthode précédente conduit à des bonnes valeurs des énergies W_v ; comme elle est directe on peut s'attendre à ce que les fonctions d'onde, qui sont des solutions exactes de (4), soient également de bonnes approximations dans la description des états.

La transition envisagée pour la formation de la molécule s'accompagnerait nécessairement de la dissipation d'énergie correspondant à la différence des énergies des états initial ou final. Or le système ne possède pas de moment électrique; on sait, en effet, que les molécules homopolaires ne possèdent pas de spectres de rotation ou de vibration. La transition ne peut donc pas s'effectuer *spontanément*. En d'autres termes, le modèle moléculaire décrit par (1) exclut la formation directe de H^2 à l'état fondamental à partir des atomes libres qui sont également à l'état fondamental. Ce résultat précis que fournit la mécanique quantique s'obtient dans la théorie des quanta classique par un raisonnement basé sur la conservation de la quantité du mouvement (¹), mais elle conduit aussi à une possibilité de recombinaison directe qui peut être considérée comme exclue au point de vue de la mécanique quantique.

Pour que la transition s'effectue, il faut la provoquer, et le seul moyen qui se présente, c'est la perturbation par un champ d'onde de de Broglie relatif à des atomes ou molécules. Plus exactement, il faut qu'une onde de de Broglie perturbe le système dans l'état d'énergie positive, que le système subisse un choc de « seconde espèce » particulier au cours duquel l'onde perturbatrice se charge de l'élimination de l'énergie à dissiper. C'est le

(1) M. BORN et J. FRANCK, *Ann. Physik*, 4^e série, 76, 1925, p. 225.

problème du choc triple. Dans ce processus, il se peut que la transition favorable se présente, ou encore que le système passe d'un état continu vers un autre état continu, donc pas de formation de molécule. Les résultats relatifs à ces transitions provoquées, chocs triples, seront donnés incessamment.

MESURES ÉLECTRIQUES. — *Application du redresseur oxymétal à la mesure des tensions de crête.* Note ⁽¹⁾ de M. MAURICE ROBERT, présentée par M. Paul Janet.

On sait que le redresseur oxymétal a été employé à la mesure des tensions moyennes par mise en série d'un élément redresseur avec un appareil à cadre mobile. En général, afin d'augmenter la sensibilité, on utilise 4 éléments redresseurs disposés suivant un pont de Wheatstone.

On sait d'autre part que M. Moullins a donné une méthode pour mesurer les tensions de crête, mais elle a l'inconvénient d'exiger :

- 1° Une lampe à trois électrodes ;
- 2° Une source auxiliaire.

Nous nous sommes proposé de réaliser un appareil permettant la lecture directe des tensions de crête sans aucun accessoire.

Principe. — Considérons un condensateur C en série avec un redres-

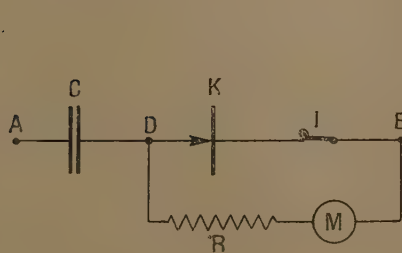


Fig. 1.

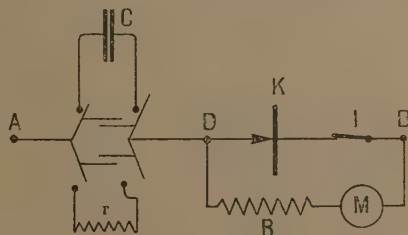


Fig. 2.

seur oxymétal K et appliquons aux bornes A, B de l'ensemble une différence de potentiel alternative de valeur maximum U_m .

Le condensateur C se chargera à une différence de potentiel continue égale à U_m .

(¹) Séance du 1^{er} juin 1931.

Plaçons entre les points B et D un micro-ampèremètre à cadre M en série avec une résistance R telle que le produit CR soit grand vis-à-vis de la période du courant. La différence de potentiel aux bornes du condensateur ne sera pas sensiblement changée et le courant traversant le micro-ampèremètre sera proportionnel à la tension de crête. L'appareil sera étalonné en appliquant une différence de potentiel continue connue U aux bornes B et D (le redresseur étant mis hors circuit en ouvrant l'interrupteur I).

Mesure des tensions moyennes avec le même dispositif. — Le montage employé ordinairement pour la mesure des tensions moyennes, consistant à placer un ou plusieurs redresseurs en série avec l'appareil à cadre mobile, nécessite un étalonnage différent, puisque la résistance de l'oxymétal intervient. Il pourrait donc être intéressant de rechercher une disposition analogue à la précédente donnant des tensions moyennes sur le même appareil et à l'aide de la même échelle que les tensions de crête.

Dans le dispositif pratique le condensateur C peut être remplacé, à l'aide d'un petit inverseur, par une résistance r faible vis-à-vis de R et grande vis-à-vis de la résistance du redresseur dans le sens normal de passage du courant.

Dans ces conditions la différence de potentiel entre les points B et D sera pendant une demi-période sensiblement égale à la différence de potentiel entre A et B. Pendant l'autre demi-période elle sera constamment nulle, le redresseur se comportant comme un court circuit. L'appareil à cadre mobile M étalonné précédemment en volts donnera la valeur moyenne U_{moy} de la différence de potentiel entre B et D.

Si U'_{moy} est la valeur moyenne dans une demi-période de la différence de potentiel appliquée aux bornes A et B, on a évidemment $U'_m = 2U_{moy}$.

Remarquons enfin que, dans cette disposition comme d'ailleurs dans la précédente, l'oxymétal n'étant pas en série avec le micro-ampèremètre, les lectures ne sont pas fonction de la résistance de l'élément redresseur et par suite sont indépendantes de la température.

ÉLECTRICITÉ. — *Enregistrements d'ondes mobiles, à haute tension et à front raide par l'oscillographe à rayons cathodiques, type Dufour, à un seul degré de vide.* Note ⁽¹⁾ de M. STANISLAS TESZNER, présentée par M. Paul Janet.

1. Nous nous sommes proposé d'apporter à l'oscillographe à rayons cathodiques un certain nombre de modifications dans le but d'adapter cet appareil à l'étude des ondes mobiles à haute tension et à front raide.

Notre réalisation n'introduit aucune complication sensible du corps même de l'oscillographe. En particulier nous avons expressément évité l'emploi du « double vide ».

Par contre nous avons porté toutes les modifications sur les accessoires et sur la technique d'enregistrement.

Notre solution du problème, permettant d'obtenir des résultats comparables à ceux qui ont été publiés à l'étranger, nous semble ainsi offrir l'avantage de la simplicité tant de réalisation que d'emploi.

2. Les modifications apportées à l'oscillographe proprement dit ont eu pour but d'*assurer une meilleure stabilité du faisceau électronique* (problème, à notre avis, le plus important), *et d'augmenter l'intensité lumineuse de la tache en la concentrant.* La plupart de ces modifications ne présentent d'ailleurs pas un caractère de nouveauté; mais, par un choix judicieux, nous avons pu réduire leur nombre et leur importance au strict minimum ⁽²⁾.

Parmi les plus essentielles, nous citerons : l'*adjonction d'un tube protecteur métallique, surmontant l'anode, et concentrique au tube cathodique en verre*, afin de soustraire le faisceau aux influences électrostatiques extérieures et d'empêcher les chocs électroniques contre le verre, *le refroidissement à eau de l'anode et de la cathode*, afin d'éviter leur échauffement et, par là, tout dégagement gazeux, cause principale d'instabilité du faisceau, enfin, *la concentration de la tache au moyen d'une bobine en forme de galette plate* entourant le tube déviateur, permettant d'augmenter sensiblement le trou de l'anode, et, en conséquence, le nombre d'électrons qui la traversent.

Les modifications des accessoires ont porté principalement sur le *rupteur synchrone*.

⁽¹⁾ Séance du 8 juin 1931.

⁽²⁾ Cette partie de notre travail, a été faite en collaboration avec M. Gondet.

Le balayage de la tache suivant l'axe de temps, produit par le rupteur (technique d'enregistrement à haute fréquence), s'effectuait auparavant suivant une sinusoïde.

Il ne convenait que pour l'étude des phénomènes oscillatoires, ou apériodiques, mais relativement peu rapides. Nous avons tenu à conserver cet organe, mais nous avons limité son rôle et, en général, le principe de la synchronisation mécanique, à la production *d'une déviation préalable*, destinée à éviter le voile de la plaque photographique. Dans ce but nous avons transformé complètement le schéma interne de ses connexions, afin d'imprimer à la tache, au lieu d'un mouvement oscillatoire, *un mouvement aperiodique de va-et-vient*.

Le problème le plus important à résoudre était celui de la technique d'enregistrement, c'est-à-dire du balayage. Le cadre de la présente Note ne nous permet pas de le développer avec suffisamment de détails.

Le balayage a été obtenu par le procédé bien connu de la décharge d'un condensateur provoqué par l'étincelle « de lancement » de l'onde mobile à étudier. Ce système impliquait cependant le grave inconvénient *d'une déviation relativement faible, résultant de l'impossibilité d'application d'une tension suffisante* aux plateaux déviateurs d'un oscillographe à vide peu poussé. Afin d'obvier à cet inconvénient, tout en conservant les avantages de la solution, savoir : la synchronisation rigoureuse du balayage avec le phénomène à étudier, l'inertie du système excessivement réduite, nous avons eu recours à l'artifice basé sur le principe suivant :

La tension maximum de charge du circuit de balayage, admissible sans danger de décharge lumineuse entre plateaux, étant U , la tension de décharge produisant une déviation *en sens inverse*, et qui seule nous intéresse, peut atteindre impunément $2U$. On voit là une possibilité d'obtention d'une déviation double de celle pouvant être normalement obtenue.

Afin de réaliser cet artifice, le circuit de balayage doit être alimenté par l'intermédiaire d'un diviseur de tension par capacités et résistances, branchées en parallèle et le rapport de division par résistances (tension de charge), doit être choisi sensiblement (jusqu'à deux fois) plus élevé que celui par capacités (tension de décharge).

Enfin un point des plus importants mérite d'être signalé. Le système susvisé de balayage imposait une échelle exponentielle; nous l'avons rendu à peu près linéaire sur une grande partie de la déviation simplement en « étalant » la courbe de décharge du condensateur. Les capacités du divi-

seur de tension peuvent être utilisées dans ce but, mais elles doivent être choisies, en conséquence, suffisamment importantes.

Nous avons pu de cette façon obtenir régulièrement des enregistrements d'ondes mobiles. Les vitesses d'inscription atteintes au cours de nos essais sont de l'ordre de plusieurs milliers de kilomètres par seconde, les tracés restant toujours parfaitement lisibles. L'échelle de temps est de plusieurs, jusqu'à 5 centimètres par micro-seconde, ce qui ne constitue d'ailleurs nullement une limite, mais nous semble amplement suffisant dans la plupart des cas. Enfin, les résultats obtenus sont très réguliers : ainsi deux enregistrements correspondant aux mêmes conditions d'essai se superposent rigoureusement.

Tout ceci semble prouver que l'oscillographe, ainsi modifié et agencé, fournit des moyens sûrs et précis pour l'étude des phénomènes extrêmement rapides, tant oscillatoires qu'apériodiques, jusqu'à une durée inférieure à un milliardième de seconde.

ÉLECTRONIQUE. — *Relation entre le parcours d'un proton rapide dans l'air et l'ionisation qu'il produit. Application à l'étude de la désintégration artificielle des éléments.* Note de M. **LOUIS LEPRINCE-RINGUET**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Dans l'étude de la transmutation artificielle des éléments, on est amené à chercher un moyen de détecter d'une façon sûre le passage de chaque proton libéré au cours de cette désintégration. On y est arrivé depuis quelques mois en utilisant des dispositifs constitués essentiellement par un petit condensateur d'ionisation rempli de gaz et un amplificateur à lampes très sensible. Rutherford, Chadwick et leurs collaborateurs y sont parvenus en particulier ⁽¹⁾. Le proton, traversant le gaz du condensateur y produit une certaine quantité de paires d'ions qu'un champ électrostatique collecte sur les électrodes. L'arrivée de ces ions sur l'une ou l'autre des électrodes provoque une petite modification de son potentiel, et c'est ce phénomène de charge, de l'ordre de 10^{-16} coulomb, que l'on amplifie soigneusement jusqu'à la rendre audible au téléphone ou à l'enregistrer sur un oscillogramme.

(¹) J. CHADWICK, S. CONSTABLE and G. POLLARD, *Artificial desintegration by α particles* (*Proceedings of the royal Society*, A, 814, 1931, p. 463-489).

Nous avons réalisé un tel dispositif [L. LEPRINCE-RINGENT, *L'amplificateur à lampes et la détection des rayonnements corpusculaires isolés* (*Annales des P. T. T.*, numéro de juin 1931)], qui donne un courant de sortie sensiblement proportionnel à la charge de l'électrode d'entrée. Pour vérifier cette proportionnalité, nous avons placé une petite source de polonium devant une chambre d'ionisation de 3^{mm} d'épaisseur d'air et nous avons tracé la courbe du courant de sortie de l'appareil en fonction de la distance du polonium à la chambre. Cette courbe coïncide bien avec la courbe obtenue par Bragg reliant l'ionisation produite par la particule alpha à sa position sur sa trajectoire.

Nous avons alors cherché à tracer pour les protons rapides la courbe analogue à celle que Bragg a tracée pour les rayons α . Nous avons utilisé les protons provenant de la transmutation artificielle de l'aluminium par les rayons α du polonium. Leur parcours maximum dans l'air à la pression atmosphérique et à la température de 15° C. est de l'ordre de 60^{cm}, et les particules du plus long parcours semblent bien faire partie d'un groupe monocinétique défini (ce fait a été confirmé tout récemment par Chadwick et par Pose). Nous avons enregistré les passages des protons de ce groupe en plaçant une chambre d'ionisation de 15^{mm} en différents points de leur trajectoire, de façon à suivre l'accroissement de l'ionisation produite dans l'air lorsque le proton approche de l'extrémité de sa course.

La courbe ainsi tracée a été à nouveau vérifiée en suivant les autres groupes définis que l'on observe dans le spectre de vitesses des protons, et aussi en observant les protons dits naturels libérés par choc des particules α sur les substances hydrogénées.

On constate que la courbe est très lentement croissante lorsque le proton a encore plus de 10^{cm} d'air à parcourir, elle croît par contre d'une façon très rapide dans les derniers centimètres de la trajectoire. La valeur maximum de l'ionisation au centimètre produite dans l'air par un proton est à peu de chose près le quart de la valeur maximum de l'ionisation produite par un rayon α ; en revanche un proton ayant encore 50^{cm} d'air à franchir ne produit que le septième de l'ionisation en fin de course, ce qui correspond à environ 2800 ions au centimètre.

Par ailleurs, avec le dispositif que nous avons réalisé, il nous est possible d'étudier la transmutation artificielle des éléments par une voie indépendante de la méthode des tangentes à la courbe spectrale des protons, et d'une façon plus sûre. En effet, à chaque distance du corps désintégré nous pouvons connaître non seulement le nombre de protons émis en un temps

donné, mais aussi, pour chacun d'eux, la valeur approximative du chemin qu'il a encore à parcourir. On peut ainsi différencier entre eux les différents groupes et discerner si les irrégularités de la courbe d'absorption proviennent d'écarts à la loi des grands nombres ou bien sont dus à l'existence de groupes définis.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur l'amortissement des oscillations des machines synchrones polyphasées dans la théorie des deux réactions.* Note de M. F. MARGAND, transmise par M. André Blondel.

L'étude des oscillations d'un alternateur ou d'une machine synchrone à partir des équations de la théorie des deux réactions généralisée à l'état variable sous la forme nouvelle que nous avons donnée en fonction des flux dans une Note antérieure ⁽¹⁾, conduit à une équation de la forme

$$(1) \quad \Delta\theta [Kz^2.m(z) + n(z)] = \Delta C.m(z),$$

où z représente l'exposant de l'oscillation simple e^{zt} .

$\Delta\theta$, ΔC sont les amplitudes complexes des oscillations du rotor et du couple, k le coefficient d'inertie de la machine, $m(z)$ un polynôme du quatrième degré qui est le déterminant caractéristique, $n(z)$ un polynôme du cinquième degré.

Pour les oscillations forcées stationnaires de pulsation donnée Ω , on a $z = i\Omega$, ($i = \sqrt{-1}$) et l'équation donne en divisant par $m(z)$ et séparant les parties réelles et imaginaires

$$\Delta\theta [-K\Omega^2 + \mu\Omega i + \Gamma] = \Delta C,$$

Γ et μ sont des fonctions réelles de Ω , qui représentent le couple élastique et le couple d'amortissement *apparents* pour les oscillations envisagées. Pour les petites valeurs de Ω , ces coefficients tendent vers des valeurs limites Γ_0 et μ_0 et l'équation des oscillations lentes s'écrit, comme on le sait :

$$(2) \quad \Delta\theta [-K\Omega^2 + \mu_0\Omega i + \Gamma_0] = \Delta C.$$

Le terme Γ_0 indépendant des courants d'amortissement, correspond au couple élastique donné par la théorie élémentaire.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1100.

Dans le cas d'une machine à réactions égales on a la formule connue

$$\Gamma_0 = 3EU \cos \alpha \cos(\psi - \alpha), \quad \text{avec} \quad \tan \alpha = \frac{\tau}{L\omega}$$

($L\omega$ réactance et τ résistance de l'induit, ψ déphasage de la f. e. m. d'excitation E en avant de la tension U).

De cette formule se déduit la condition de stabilité statique

$$\cos(\psi - \alpha) > 0.$$

En effectuant le calcul complet du terme d'amortissement μ_0 qui nous intéresse ici, dans la même hypothèse d'une machine à réactions égales, nous avons obtenu la formule suivante

$$(3) \quad \mu_0 = \frac{3U^2 \cos^2 \alpha}{L\omega^2} \left[\frac{(1 - \sigma_1)\omega}{\varepsilon_1} \sin^2(\psi - \alpha) + \frac{(1 - \sigma_2)\omega}{\varepsilon_2} \cos^2(\psi - \alpha) \right. \\ \left. - 2 \frac{E^2}{L^2} \left(\frac{1 - \sigma_1}{\varepsilon_1} \right) \omega \sin \alpha \sin(\psi - \alpha) - \frac{E^2}{L^2} \tan \alpha \cos 2\alpha \right],$$

dans laquelle σ_1 , σ_2 , ε_1 , ε_2 sont les coefficients de dispersion et les inverses des constantes de temps des courants d'amortissement direct et transversal.

Si la résistance de l'induit est nulle, les deux premiers termes toujours positifs existent seuls. Cette résistance fait apparaître :

1° le dernier terme indépendant des courants d'amortissement et négatif si $\Gamma < L\omega$. C'est le phénomène d'amortissement négatif dû à la résistance, signalé par M. Boucherot en 1913⁽¹⁾;

2° le terme mixte contenant $\sin \alpha$ et ε_1 , qui change de signe avec l'angle $(\psi - \alpha)$.

Si l'on admet que l'inductance reste constante, E et $(\psi - \alpha)$ étant les coordonnées polaires du point figuratif dans le diagramme de Blondel, la formule (3) permet de tracer les courbes d'égal amortissement, et en particulier la courbe $\mu_0 = 0$ limitant le domaine d'amortissement positif. S'il n'y a pas d'amortissement transversal ($\varepsilon_2 = \infty$), cette courbe est formée de deux cercles tangents à l'origine à $\psi = \alpha$. Si les amortissements direct et transversal sont égaux ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, $\sigma_1 = \sigma_2$) on a un cercle ayant son centre sur $\psi = \alpha + \frac{\pi}{2}$. Dans le cas général c'est une courbe du quatrième degré facile à tracer.

(1) BOUCHEROT, *La Lumière électrique*, 2^e série, 24, 8-15-22 novembre 1913, p. 166, 179, 230.

Dans l'hypothèse, souvent admise, que le mouvement libre de la machine peut être calculé en première approximation en résolvant l'équation du second degré

$$(4) \quad Kz^2 + \mu_0 z + T_0 = 0$$

déduite du premier membre de l'équation (2) des oscillations stationnaires lentes; la condition de stabilité de ce mouvement libre est $\mu_0 > 0$. Mais cette hypothèse n'est valable que sous certaines réserves. Le mouvement libre dépend en réalité comme l'a montré le premier M. Blondel en 1923⁽¹⁾ d'une équation de degré supérieur au second; dans notre théorie d'après (1), cette équation est

$$(5) \quad Kz^2 m(z) + n(z) = 0.$$

En divisant par $m(z)$ et en développant suivant les puissances croissantes de z , elle peut s'écrire

$$(5 \text{ bis}) \quad Kz^2 + T_0 + \mu_0 z + z^2 f(z) = 0.$$

Pour que les solutions de (4) soient des valeurs approchées de deux des racines de (5) il faut que les termes complémentaires $z^2 f(z)$ soient négligeables devant les trois premiers termes, ce qui n'est vrai que pour des machines assez peu amorties et dont l'inertie est suffisamment élevée.

PHOTO-ÉLECTRICITÉ. — *Sur la traduction des intensités lumineuses en intensités sonores.* Note de M. **GEORGES FOURNIER**, présentée par M. Jean Perrin.

La mise au point, par M. Pierre Auger de piles photo-électriques particulièrement sensibles et robustes, m'a permis de réaliser un appareil susceptible de fournir aux personnes atteintes de cécité totale quelques indications sur les qualités lumineuses des objets qui les entourent, par l'intermédiaire de sensations auditives.

Les piles photo-électriques à oxydure de cuivre préparées par M. Auger fournissent, sous une différence de potentiel d'une fraction de volt, un courant dont l'intensité, proportionnelle à l'éclairement reçu, dépasse 0,6 milliampère en plein soleil, pour une surface active inférieure à 3 cm².

(¹) BLONDEL, *Revue générale de l'Électricité*, 13, 17 février, 31 mars 1923, p. 235, 275, 331, 387, 515.

Un tel courant, convenablement modulé, peut actionner un écouteur téléphonique. L'intensité du son produit est, en définitive, proportionnelle à l'éclairement reçu par la pile.

J'ai donc constitué un circuit comportant, en série, la pile photo-électrique (formée de quatre éléments discoïdes de 16^{mm} de diamètre, eux-mêmes montés en tension), un rupteur vibrant à fréquence sonore, genre tikker et le casque téléphonique (d'une résistance totale de 10000 ω) (¹).

M. René Roy, aveugle de guerre, a bien voulu expérimenter avec moi cet appareil, sans canaliseur de lumière vers la partie sensible, et sans aucune amplification, l'appareil étant de ce fait très portable. Voici, brièvement résumés, les résultats obtenus : l'aveugle peut distinguer :

- 1° La direction des fenêtres ou des foyers lumineux dans une pièce au centre de laquelle il se trouve ;
- 2° Le passage des nuages sur le soleil, par réflexion sur le sol ou à l'intérieur d'une pièce ;
- 3° La surface occupée sur une table par une feuille de papier blanc ;
- 4° La présence, en face de la pile, d'une personne vêtue de blanc, de gris ou de noir, les différences étant très sensibles même à l'ombre, à l'intérieur d'une pièce ;
- 5° La position d'une porte foncée dans un couloir aux murs blancs, etc.

Il est certain qu'un long usage permettrait aux aveugles une utilisation plus étendue de l'appareil, étant donnée la grande sensibilité de l'ouïe chez les personnes atteintes de cécité.

Un appareil à trois piles photo-électriques munies de filtres colorés, destiné à l'analyse trichrome des couleurs par les aveugles, et un appareil à système optique, destiné à leur permettre la lecture de dessins ou d'écritures (morsé ou autres) imprimés par les procédés ordinaires, sont actuellement étudiés en collaboration par M. Pierre Auger et par moi-même.

(¹) Il faut noter qu'en introduisant un condensateur (de 2 μ F) en série dans le circuit précédent, on rend l'appareil sensible, non plus à l'éclairement, mais à la dérivée de ce dernier par rapport au temps, ce qui peut avoir de l'importance pour certaines applications.

OPTIQUE. — *Rôle des irrégularités de profil des réflecteurs pour projecteurs d'automobiles et leur contrôle photographique.* Note ⁽¹⁾ de MM. P. WAGUET, A. STAMPA et J. DOUGNON, transmise par M. A. Blondel.

L'usage de plus en plus répandu dans les projecteurs d'automobile de la lampe Graves à deux filaments (l'un pour la route, l'autre pour le croisement), exige que le système optique ait une aberration longitudinale de dimension notable, mais ne dépassant pas néanmoins une certaine valeur ⁽²⁾.

En effet il convient : 1° que cette aberration soit en partie recouverte par le filament d'éclairage de route (pour qu'aucune zone obscure ne se produise dans la partie centrale du faisceau); 2° que cette aberration ne soit pas recouverte par le filament d'éclairage de croisement (pour que tous les rayons soient rabattus vers le sol); 3° que cette aberration s'étende en avant de l'extrémité antérieure du filament de route jusqu'à toucher l'extrémité postérieure du filament de croisement (afin d'éviter la zone obscure qui, sans cette précaution, se produirait à faible distance dans la partie centrale du faisceau de croisement).

D'où la nécessité d'une étude des aberrations qui, dans le cas des réflecteurs très profonds utilisés dans les projecteurs d'automobiles, ne peut être faite par les méthodes classiques, surtout applicables aux réflecteurs peu profonds.

On sait qu'on peut déterminer facilement la longueur de l'aberration d'un réflecteur parabolique profond au moyen d'une source lumineuse placée à grande distance sur l'axe. Pour appliquer ce principe à l'analyse de l'aberration, très utile pour le contrôle de la fabrication, nous avons imaginé deux méthodes supposant que les irrégularités de profil sont de révolution, hypothèse suffisamment vérifiée dans le cas habituel des miroirs emboutis à la presse ou repoussés au tour.

Première méthode (fig. 1). — On obture le projecteur par un écran fixe E muni d'une fente radiale. Un deuxième écran E', muni d'une fente en forme de spirale d'Archimède et tournant autour d'un axe x, x_1' parallèle à l'axe xx' du réflecteur, entraîne dans sa rotation un cylindre C tangent à

⁽¹⁾ Séance du 1^{er} juin 1931.

⁽²⁾ Dans l'état actuel de la technique des lampes, l'espace compris entre les deux filaments ne peut être inférieur à 2^{mm}, l'aberration longitudinale devra donc être supérieure à cette valeur.

l'axe xx' suivant une génératrice. Le cylindre est recouvert de papier photographique. Dans ces conditions, à chaque instant, il n'est admis sur le réflecteur qu'un pinceau très délié dont la distance ρ à l'axe xx' est proportionnelle à l'angle θ de rotation du cylindre, l'origine de la spirale étant choisie sur l'axe $x_1x'_1$. Le développement du papier photographique donne une courbe qui indique la position des foyers successifs correspondant à chaque point du réflecteur. Cette méthode permet donc de se rendre compte jusqu'à quel point le profil du réflecteur s'écarte d'une parabole.

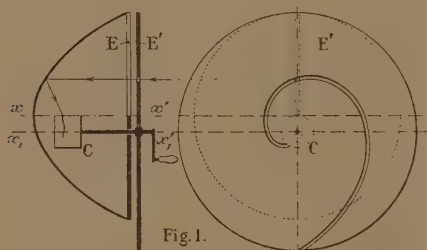


Fig. 1.

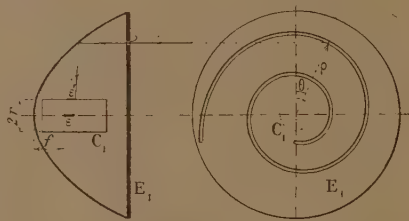


Fig. 2.

Deuxième méthode (fig. 2). — Une autre méthode, ne comportant aucune pièce mobile, consiste à utiliser un cylindre C_1 de rayon r ayant même axe que le réflecteur et un écran E_1 muni d'une spirale étudiée de façon que la trace sur le cylindre des rayons réfléchis passant par le foyer s'inscrive sur une hélice ⁽¹⁾ qui, après développement, devient une ligne droite. Les écarts entre la courbe obtenue et une ligne droite théorique indiquent que le profil du réflecteur s'éloigne de la parabole de distance focale donnée (cette distance f intervenant dans l'équation de la spirale), mais l'écart ε' n'est pas une mesure directe de l'aberration ε puisque le rapport $\frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = \frac{\rho}{\rho - r}$ est une fonction de ρ . L'écart, surtout sensible pour les faibles valeurs de ρ , sera d'autant moins grand que le rayon r du cylindre sera plus petit.

⁽¹⁾ En désignant par h le pas de l'hélice, par f la distance focale de la parabole, l'équation polaire de la spirale est

$$\rho^2 - \frac{2fh}{\pi r} \theta \rho - 4f^2 = 0.$$

SPECTROSCOPIE. — *Sur les variations de la répartition de l'énergie dans le spectre continu de l'hydrogène moléculaire* ⁽¹⁾. Note ⁽²⁾ de M. DANIEL CHALONGE, présentée par M. Ch. Fabry.

Si l'on examine le spectre continu moléculaire et le spectre secondaire émis par un tube contenant de l'hydrogène sous une pression que l'on fait décroître progressivement de quelques centimètres à quelques centièmes de millimètre de mercure, le courant d'excitation étant maintenu constant, on peut faire les observations suivantes :

1° Sous une pression de 35^{mm}, l'énergie est distribuée dans le spectre continu suivant la courbe ABCD (*fig. 1*) ; lorsque la pression décroît de 35^{mm} à 2^{mm} environ, la partie ABC se renfle peu à peu, le reste de la courbe demeurant à peu près invariable : l'énergie est alors distribuée suivant une courbe telle que AB'CD⁽³⁾ ; enfin, aux très basses pressions, c'est la région CD qui se modifie seule, et l'on tend vers la courbe AB'CD'.

2° Celles des bandes de Fulcher $3p^3\pi-2s^3\Sigma$ qui correspondent aux transitions entre les niveaux vibratoires supérieurs des deux configurations électroniques prennent une importance relative croissante, alors qu'aux fortes pressions c'est la transition $0 \rightarrow 0$ qui prédomine. Donc, lorsque la pression décroît, les niveaux vibratoires supérieurs de l'état $2s^3\Sigma$ deviennent relativement de plus en plus fréquents.

Ces deux observations peuvent être reliées de la façon suivante : on sait que Winans et Stueckelberg ⁽⁴⁾ expliquent le spectre continu de la molécule d'hydrogène comme dû aux transitions entre l'état quantifié $2s^3\Sigma$ et l'état instable $1s^3\Sigma$ de Heitler et London [*fig. 2*] ⁽⁵⁾. Ils ne considèrent dans leur théorie que les transitions ayant comme point de départ le niveau vibratoire inférieur a_0b_0 , et prévoient l'émission d'un spectre continu S_0 ayant les caractéristiques générales de celui que l'on observe effectivement. Mais les

(1) Cette Note rappelle des résultats déjà signalés (CHALONGE, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 128), et en précise l'interprétation.

(2) Séance du 8 juin 1931.

(3) Pour rendre plus facilement comparables les courbes correspondant aux diverses pressions, j'ai multiplié les ordonnées de chacune par un facteur tel qu'elles aient toutes en commun le point A.

(4) WINANS et STUECKELBERG, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 14, 1928, p. 867.

(5) La courbe supérieure a été calculée par la formule de Morse (*Phys. Rev.*, 34, 1929, p. 63), la seconde est celle de Sugiura (*Zts. f. Phys.*, 45, 1927, p. 491).

transitions entre les niveaux a_1b_1 , a_2b_2 et l'état instable doivent également donner naissance à des spectres continus S_1 , S_2 , ..., présentant quelques différences avec le premier. Si nous considérons le spectre S_1 par exemple, les transitions a_1c_1 et b_1d_1 étant les plus probables, d'après le principe de Franck et Cordon, sa courbe d'énergie doit présenter deux maxima situés de part et d'autre du maximum du spectre S_0 (qui correspond, lui, à un

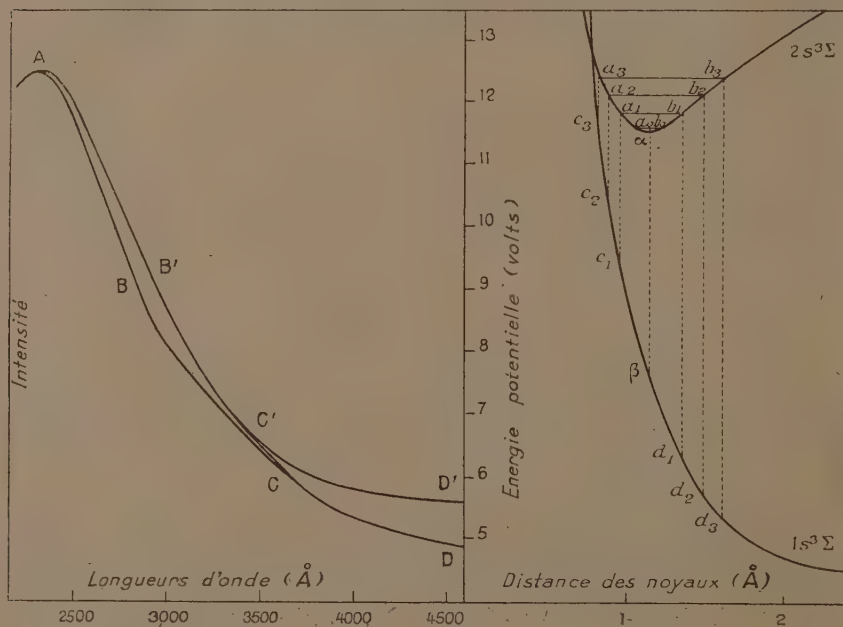


Fig. 1.

Fig. 2.

saut tel que $\alpha\beta$). Le spectre S_2 doit avoir également deux maxima d'intensité encore plus écartés, déterminés par les sauts a_2c_2 , et b_2d_2 . Il est probable que lorsque la pression est forte, on observe le spectre S_0 à peu près seul : la courbe ABCD représenterait donc ce spectre. Mais, lorsque la pression décroît, le niveau vibratoire a_1b_1 se trouve, d'après les remarques expérimentales faites plus haut, réalisé avec une probabilité croissante, de sorte qu'il doit se superposer au spectre S_0 un spectre S_1 plus faible. On peut prévoir pour le spectre résultant une courbe telle que $AB'CD$, B' correspondant au maximum de grande longueur d'onde du spectre S_1 (l'autre se trouvant hors de la zone étudiée). Aux pressions les plus

basses que j'ai étudiées, le spectre S_2 doit apparaître à son tour et venir se superposer aux deux précédents : ainsi s'expliquerait le passage de la courbe $AB'CD$ à $AB'C'D'$.

Le spectre intense qu'ont signalé dans la région visible Herzberg ⁽¹⁾ et Brasefield ⁽²⁾, travaillant à des pressions encore plus basses, n'est peut-être autre que ce spectre S_2 plus intense et mélangé à des spectres S_0 et S_1 faibles.

Il serait intéressant de vérifier ces hypothèses en faisant une étude analogue sur la deuxième partie de la courbe d'énergie, dans la région de Schumann : les spectres S_1 et surtout S_2 doivent s'étendre plus loin du côté des courtes longueurs d'onde.

SPECTROSCOPIE. — *Identification du spectre de Raffety.*

Note ⁽³⁾ de M. HENRI GRENAT, transmise par M. Ernest Esclangon.

En examinant d'anciens spectrogrammes, obtenus en 1913-1914 par M. Burson pour l'étude dans le champ magnétique de la bande 3900 des hydrocarbures, nous avons trouvé sur le bord d'une plaque trop posée les traces d'une bande analogue à celle-ci et dont la position correspondait à celle du spectre de Raffety. Ce spectre, dont il est souvent question à propos des comètes, nous avons pu l'étudier dans de bonnes conditions.

La source de lumière est le dard du chalumeau oxyacétylénique, qui donne avec beaucoup d'intensité les bandes de Swann, celles des hydrocarbures et quelques autres plus faiblement. L'analogie d'origine (le spectre de Raffety est obtenu avec le bec Méker) et la comparaison avec le spectre à petite échelle qu'il a publié ne laissent pas de doutes sur l'identité des deux spectres. La source de lumière que nous employons étant beaucoup plus intense, nous avons pu obtenir le spectre avec la grande dispersion du spectrohéliographe de l'Observatoire de Meudon, en une heure de pose seulement. Dans les mêmes conditions, et malgré l'absorption des prismes de flint, nous avons photographié avec 8 heures de pose la faible bande des hydrocarbures à 3628.

Nous avons mesuré ces deux bandes et nous donnons un tableau des longueurs d'onde de la bande de Raffety avec l'indication des séries numé-

⁽¹⁾ HERZBERG, *Ann. der Phys.*, 84, 1927, p. 560.

⁽²⁾ BRASEFIELD, *Phys. Rev.*, 33, 1929, p. 925.

⁽³⁾ Séance du 8 juin 1931.

tées à la façon de Kratzer (¹). Les intensités sont estimées dans une échelle arbitraire de 0 à 10. Cette bande est superposée aux bandes 4102 et 4068 signalées par Deslandres et d'Azambuja puis par Raffety; leur structure simple permet de les extraire sans ambiguïté de la bande à étudier.

TABLEAU.

Int.	λ air.		Int.	λ air.		Int.	λ air.	
2	4025,300	R ₃ 5	8	4039,874	Q ₂ 1	8	4065,600	P ₄ 6
3	4025,381	R ₄ 4	2	4040,315	P ₂ 2	8	4066,023	P ₂ 6
5	4025,831	R ₃ 5	8	4040,521	Q ₁ 4	4	4066,600	Q ₂ 9
8	4026,092	{ R ₃ 4 R ₄ 6	9	4043,313	Q ₂ 5	4	4066,822	Q ₁ 9
3	4026,284	R ₃ 3	9	4043,830	Q ₂ 5	8	4074,337	P ₄ 7
6	4026,532	{ R ₃ 6 R ₄ 2	3	4044,395	P ₂ 3	8	4074,702	P ₂ 7
2	4027,258	R ₃ 3	3	4045,377	P ₂ 3	2	4075,135	Q ₂ 10
3	4027,920	R ₄ 7	10	4047,672	Q ₂ 6	2	4075,322	Q ₁ 10
5	4028,285	R ₃ 7	10	4048,065	Q ₁ 6	7	4084,022	P ₄ 8
3	4029,438	R ₃ 2	6	4050,696	P ₄ 4	7	4084,353	P ₃ 8
2	4030,780	R ₄ 8	6	4051,390	P ₂ 4	6	4094,719	P ₄ 9
2	4031,095	R ₃ 8	9	4052,940	Q ₂ 7	6	4094,986	P ₃ 9
2	4033,779	Q ₂ 2	9	4053,271	Q ₂ 7	4	4106,479	P ₄ 10
5	4036,680	Q ₁ 2	7	4057,730	P ₄ 5	4	4106,740	P ₃ 10
4	4037,138	Q ₂ 3	7	4058,229	P ₃ 5	2	4119,469	P ₄ 11
2	4037,403	P ₄ 2	8	4059,209	Q ₂ 8	2	4119,688	P ₃ 11
9	4038,115	Q ₁ 3	8	4059,496	Q ₁ 8			

Voici quelques renseignements spectroscopiques qui permettent de classer ces bandes dans le spectre des hydrocarbures. La bande de Raffety et la bande 3628 ont une analogie complète avec la bande 3900 bien connue. Elles se composent de trois branches de doublets dont l'écartement diminue quand le nombre de rotation augmente; pour les trois bandes, l'écartement des doublets correspondants est sensiblement le même. Pour les trois bandes, les branches R sont moins intenses que les branches P et Q. L'état final de la bande 3628 est le même que celui des bandes 4300, 3900 et 3143; la constante B correspondante est égale à 14,207. La bande de Raffety, la bande satellite de 4300 et la bande 3157 ont même état final : $B = 13,677$. Enfin les bandes de Raffety et 3628 ont même état initial : $B = 11,12$, tandis que la bande 3900 a son état initial caractérisé par $B = 12,62$.

(¹) A. KRATZER, *Die Terme der (C + H)-Banden* (Zeits. f. Phys., 23, 1924, p. 298).

La comparaison de ces nombres montre que la bande de Raffety, qui appartient bien au groupe des hydrocarbures, correspond, tant par son état initial que par son état final, à des états vibratoires plus élevés que la bande 3900; ceci est bien en accord avec son éclat beaucoup plus faible.

En plus des bandes signalées plus haut, il existe sur nos photographies des têtes de bandes nouvelles, dégradées vers le rouge, à 4108,07; 4148,48 et 4770,36. Ces bandes probablement attribuables au carbone ou à un de ses composés oxygénés ne présentent aucune raie fine. On peut suivre également sur nos clichés les branches de queue R de la bande 4300 jusqu'au n° 35; le resserrement inattendu des dernières raies donne l'impression d'une tête de bande à λ 4134,0

ÉLECTROCHIMIE. — *Réactions chimiques des gaz ionisés. Synthèse de l'acide azotique.* Note (1) de M. MARCEL LAPORTE, présentée par M. Jean Perrin.

J'ai cherché à obtenir la synthèse directe des composés oxygénés de l'azote, à température peu élevée, en envisageant cette formation comme le résultat d'une recombinaison d'ions, telle que :



Suivant cette manière de voir il importe : 1° de produire une ionisation intense des gaz; 2° de faciliter les recombinaisons en évitant autant que possible la séparation des ions des deux signes; comme cela a lieu notamment lorsque l'on emploie pour provoquer l'ionisation une décharge électrique dans un champ électrique élevé, sous tension continue ou sous tension alternative de basse fréquence.

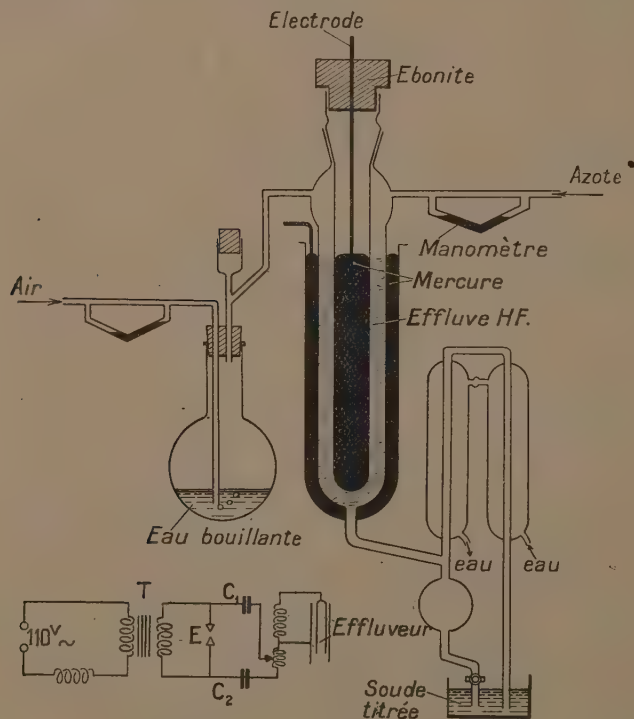
Comme source d'ionisation, on a utilisé l'effluve et; pour diminuer la capture des ions par les électrodes, on a utilisé un effluve alimenté sous une tension alternative de fréquence suffisamment élevée pour que, pendant la durée d'une alternance, une fraction importante des ions formés n'ait pas le temps de gagner les électrodes et qu'il se forme dans le milieu gazeux, sous l'action du champ, un brassage des ions, favorable à leur recombinaison (2).

(1) Séance du 8 juin 1931.

(2) Dans ce même ordre d'idées, de nombreuses réactions chimiques attribuées aux ions produits par les rayons α des substances radioactives ont été étudiées, notamment par Lind.

Appareillage. — L'appareillage utilisé pour les premiers essais est représenté par la figure. Un courant d'air, entraînant de la vapeur d'eau, et un courant d'azote, passent entre les armatures d'un condensateur analogue à l'ozoniseur de Berthelot.

Les débits d'azote et d'air sont réglables; deux manomètres de Töpler étalonnés en débit permettent d'évaluer les proportions du mélange soumis à l'effluve; les armatures sont en mercure, dont la température se fixait vers 140° ; à cette température de fonctionnement il ne sortait aucune trace d'ozone de l'appareil.



Les gaz soumis à l'effluve sont refroidis; la vapeur d'eau se condense, elle retient pratiquement tout l'acide formé, les gaz s'échappent en barbotant dans une solution titrée de soude, additionnée de phthaléine.

Le schéma du dispositif électrique est représenté sur la même figure.

La fréquence de la décharge oscillante n'a pas été déterminée avec précision, elle était, d'après la valeur des selfs et des capacités, supérieure à 500 000.

Résultats. — On a mesuré la vitesse de production d'acide azotique pour différentes proportions d'azote et d'air (à débit total constant) en présence ou en absence de vapeur d'eau.

Les résultats ont été les suivants : si les électrodes sont refroidies, il se forme presque uniquement de l'*ozone*. Lorsque la température s'approche de 100° (c'est pour cette raison qu'on a utilisé des électrodes en mercure au lieu de l'eau acidulée essayée au début), il n'y a plus trace d'*ozone* ; la solution de soude est neutralisée.

2° La présence de vapeur d'eau améliore énormément le rendement, son efficacité est maxima si elle circule dans l'ozoniseur lui-même et non pas seulement dans les réfrigérants.

3° La vitesse de formation est maxima pour une proportion très faible d'oxygène, 3 pour 100 seulement. Le rendement est alors à peu près le double que pour l'air ⁽¹⁾.

L'amélioration des rendements par l'emploi d'une très faible proportion d'oxygène s'interprète très facilement dans l'hypothèse où la formation des composés oxygénés de l'azote est une recombinaison d'ions telle que la réaction (1).

Supposons, en effet, qu'on soumette à l'action de l'effluve un mélange des deux gaz en proportions égales, le passage de l'effluve provoque l'ionisation de nombres probablement très voisins de molécules des deux gaz ; soit n ions positifs d'azote et n ions positifs d'oxygène, en libérant $2n$ électrons. On sait d'autre part ⁽²⁾ que dans un mélange d'azote et d'oxygène les électrons se fixent uniquement et rapidement sur l'oxygène ; on obtiendra donc finalement en soumettant à l'action de l'effluve un mélange à 50 pour 100 d'oxygène et d'azote : n ions positifs d'azote, n ions positifs d'oxygène et $2n$ ions négatifs d'oxygène, les recombinaisons porteront donc au maximum sur n ions positifs d'azote.

Si l'on soumet au contraire à l'action de l'effluve de l'azote presque pur, il se formera $2n$ ions positifs d'azote et $2n$ électrons. Si intense que soit l'ionisation, la densité des électrons formés est toujours faible et il suffira d'une très faible proportion d'oxygène dans le mélange pour les fixer, de telle sorte que l'on obtiendra finalement $2n$ ions négatifs d'oxygène. Les

(1) Le rendement énergétique, difficile à évaluer, était de l'ordre de 2 pour 100 ; celui des meilleurs fours à oxydation de l'azote dans l'arc ne dépasse pas 3 à 4 pour 100 d'après Briner, Boner et Rothen (*Journ. de Ch. phys.*, 23, 1926, p. 788).

(2) M. LAPORTE, *Thèse de Doctorat*, 1927 (*Ann. de Phys.*, 7, 1927, p. 467).

recombinaisons porteront donc sur $2n$ ions positifs d'azote au lieu de n . Suivant cette manière de voir, l'emploi d'un mélange très riche en azote doit augmenter la densité des ions des deux signes et par suite améliorer le rendement, c'est ce que montre l'expérience.

Des essais sont en cours où l'on utilise un effluve haute fréquence en ondes entretenues.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la grosseur du grain micrographique sur la résistance à la fatigue de l'acier doux. Effets de l'écroutissage, du recuit et de la surchauffe.* Note de M. CAZAUD, présentée par M. L. Guillet.

Dans la présente étude, poursuivie pour le Service des recherches de l'Aéronautique, dans les Laboratoires de ce Service, j'ai cherché à préciser l'influence de la grosseur des cristaux de ferrite sur la limite de fatigue aux efforts alternés de flexion rotative.

La limite de fatigue a été déterminée sur une série d'éprouvettes de forme tronconique; chaque éprouvette est encastree dans un mandrin tournant à 2000 t/min et supporte un poids à sa petite extrémité. Le taux de fatigue, sensiblement constant dans toute la partie médiane de l'éprouvette, se calcule par la formule de la flexion en porte à faux. On expérimente ainsi une série d'éprouvettes identiques avec des charges unitaires de valeurs successivement décroissantes et l'on note pour chacune de ces charges le nombre d'efforts alternés (à raison de 2000 à la minute) correspondant à la rupture. La charge maximum en kilogrammes par millimètre carré pour laquelle la rupture n'a pas lieu, au bout de 100 millions d'alternances, est la limite pratique de fatigue.

Influence de l'écroutissage. — L'acier étudié était un acier extra-doux Martin.

C = 0,10 pour 100, Mn = 0,45 pour 100, Si = 0,03 pour 100,
S = 0,080 pour 100, P = 0,030 pour 100.

Il était livré en barres étirées de 20^{mm} de diamètre. Ses caractéristiques étaient :

R = 56,8, E (apparente) = 53,5, A pour 100 = 15,5,
 ρ (Mesnager) = 2.

Résultats des essais de flexion rotative :

Effort kg/mm ² .	Nb Alternances.	Observations.
40,2.....	174.200	rupture
39,2.....	265.800	»
37,8.....	256.700	»
36,5.....	330.030	»
35,6.....	294.300	»
35,3.....	418.100	»
34,1.....	434.410	»
32,1.....	645.500	»
31,2.....	4.779.400	»
30,2.....	1.239.000	»
30.....	3.836.540	»
29,5.....	130.000.000	pas de rupture

La limite de fatigue f est comprise entre 29,5 et 30 kg/mm². Le rapport d'endurance (de la limite de fatigue à la charge de rupture) $\frac{f}{R}$ est égal à 0,52. Le rapport $\frac{f}{E}$ de la limite de fatigue à la limite d'élasticité apparente est égal à 0,55.

Influence du recuit et de la surchauffe. — Les traitements thermiques ci-après ont été effectués de manière à donner à l'acier des structures différentes, au point de vue de la grosseur du grain :

- 1° Recuit 2 heures à 925° suivi d'un refroidissement lent ;
- 2° Recuit 2 heures à 925° suivi d'un refroidissement rapide à l'air ;
- 3° Recuit à 1175° suivi d'un refroidissement lent.

Des essais analogues à ceux précédemment détaillés pour l'acier écroui ont donné les résultats suivants :

Traitement thermique	E.	R.	A %.	ρ .	Nombre de cristaux par mm ² .	f kg/mm ² .	$\frac{f}{R}$.	$\frac{f}{E}$.
Recuit à 925°, refroidissement lent.....	26,7	39,5	35	8,6	400	25,6	0,65	0,96
Recuit à 925°, refroidissement rapide.....	28,1	41,2	31	30,2	900	26	0,63	0,925
Recuit à 1125°, refroidissement lent (surchauffé).	26,5	42	34	0,60	150	20,8	0,495	0,785

Conclusions. — 1° Pour l'acier extra-doux, la grosseur du grain, dont l'influence est maximum pour la résilience, a aussi une répercussion, moins intense toutefois, sur la limite de fatigue. Lorsque, après un recuit convenable, le grain apparaît fin, la limite de fatigue atteint sa valeur maximum.

Cette valeur est peu changée tant que le nombre de cristaux par millimètre carré n'est pas inférieur à 400. Lorsque après surchauffe, le grain est très grossier, la limite de fatigue peut être abaissée de 20 pour 100 environ : 21 kg/mm² au lieu de 26 kg/mm², pour une même charge de rupture voisine de 42 kg/mm².

2° L'écrouissage, qui élève rapidement la limite élastique et la charge de rupture, augmente peu la limite de fatigue.

3° Pour l'acier extra-doux recuit dans de bonnes conditions, le rapport d'endurance $\frac{f}{R}$ atteint la valeur élevée de 0,65 bien que l'acier étudié ne soit pas de toute première qualité au point de vue chimique.

4° Enfin la limite de fatigue est très voisine de la limite apparente d'élasticité, à l'état recuit.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les viscosités, tensions superficielles et parachors de quelques carbures cyclaniques.* Note (1) de M. MARCEL GODCHOT et M^{lle} G. CAUQUIL, présentée par M. Delépine.

La présente Note a pour but d'indiquer pour certains carbures cyclaniques :

1° La viscosité absolue η déterminée à l'aide d'un appareil d'Ostwald d'après la formule $\eta = K \cdot d \cdot t$ (où K est la constante de l'appareil déterminée avec de l'eau distillée, d la densité par rapport à l'eau du liquide étudié pris à la même température, t le temps d'écoulement du liquide dans le viscosimètre);

2° La tension superficielle γ déterminée par la méthode de pesée des gouttes avec l'eau pure comme liquide de comparaison;

3° Le parachor $P = \gamma \frac{M}{D-d}$, fonction que Sugden (2) a introduite récemment en physico-chimie et qui se déduit de la connaissance de la tension superficielle γ d'un liquide, de la différence de densité $D-d$ du liquide et de sa vapeur, de son poids moléculaire M ; P est indépendant de la température et est une fonction additive des atomes.

Sugden a déterminé une série de parachors atomiques et d'incrémentes relatifs aux liaisons multiples et aux cyclisations du type en C⁴, C⁵ et C⁶ qui sont ceux que nous utiliserons pour nos calculs, savoir : C=4,8; H=17,1; F=23,2; cyclisation en C³: 8,5; cyclisation en C⁶: 6,1.

Le tableau ci-contre résume l'ensemble de notre étude.

(1) Séance du 8 juin 1931.

(2) SUGDEN, *Journ. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 1177.

Carbures.	Viscosités à 13°,5 (gr-cm/sec).	Tensions super- ficielles à 13°,5 (dynes/cm).	Parachor trouvé.	Parachor- calculé: <small>1° Cyclisation comprise.</small>	Différence pour 100.
Cycle en C ⁵ :					
Cyclopentane.....	493×10^{-5}	23,30	205	204	+0,50
Méthylcyclopentane...	557	24,10	244	242,5	+0,60
Cyclopentène.....	429	23,56	193	192,5	+0,25
Méthyl-1-cyclopentène- Δ_1	442	25,97	234	231,5	+1
Cycle en C ⁶ :					
Cyclohexane.....	1127	25,53	240,14	240,10	0
Méthylcyclohexane....	786	24,21	280	279,10	+0,32
Diméthyl-1.2-cyclo- hexane.....	980	25,53	319	318,10	+0,28
Diméthyl-1.3-cyclo- hexane.....	738	24,31	321	318,10	+0,40
Diméthyl-1.4-cyclo- hexane.....	788	24,06	321	318,10	+0,90
Triméthyl-1.3.4-cyclo- hexane.....	934	24,76	356	357,10	-0,25
Cyclohexène.....	696	27,72	230	232,10	-0,90
Méthyl-1-cyclohexène- Δ_1	737	27,20	267	268,10	-0,04
Méthyl-1-cyclohexène- Δ_2	726	26,52	270	268,10	+0,70
Diméthyl-1.4-cyclo- hexène- Δ_1	716	25,47	304,17	307,10	-0,90
Triméthyl-1.3.4-cyclo- hexène- Δ_3 ou Δ_4	884	26,38	345,65	346,10	-0,15
					<small>2° Cyclisation non comprise.</small>
					<small>Incrément trouvé pour la ferme- ture du cycle</small>
Cycle en C ⁷ :					
Cycloheptane.....	1642	27,84	278	273	5
Méthylcycloheptane...	1148	27,12	317	312	5
Cycloheptène.....	1240	28,28	266,17	262	4,17
Méthyl-1-cycloheptène- Δ_1	1079	28,12	305,20	301	4,20
					Moy. : 4,60
Cycle en C ⁸ :					
Cyclooctane.....	2349	29,90	314,24	312	2,24
Méthyl-1-cyclooctane..	2797	29,20	353	351	2
Cyclooctène.....	1801	29,90	304	301	3
Méthyl-1-cyclooctène- Δ_1	1879	29,73	342,25	340	2,25
					Moy. : 2,37

L'examen de ce tableau nous permet de tirer les conclusions suivantes :

1° *Viscosités*. — De même que la densité s'élève d'une façon générale avec la condensation en carbone, les viscosités augmentent elles aussi d'une façon assez régulière avec le poids moléculaire; on remarque toutefois que les carbures saturés ont des viscosités supérieures à celles des carbures non saturés qui leur correspondent.

Dans les séries du cyclohexane et du cycloheptane, les dérivés méthylés résultant de la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement CH_3 présentent des viscosités nettement inférieures à celle du carbure fondamental non substitué. C'est l'inverse qui se produit pour les séries cyclopentanique et cyclooctanique. Notons enfin la grande différence de viscosité entre les carbures cyclaniques et les carbures acycliques correspondants; par exemple à la même température, $13^\circ, 5$, le cycloheptane a une viscosité (1642×10^{-5}) sensiblement double de celle de l'heptane normal (720×10^{-5}); pour le cyclohexane (1127×10^{-5}) et l'hexane normal (335×10^{-5}) la différence est encore plus marquée.

2° *Tensions superficielles*. — Elles augmentent assez régulièrement quand on passe d'un cycle à un cycle supérieur. Si l'on examine en particulier les quatre carbures fondamentaux : cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane, on voit que l'exaltation, par introduction d'un nouveau chaînon (CH_2) dans le cycle, est sensiblement identique puisqu'elle est successivement égale à : 2,23, 2,31, 2,06, soit en moyenne 2,30. Dans chaque série du reste, les tensions superficielles n'accusent que des différences assez faibles ne permettant pas de discerner nettement l'influence apportée par une ou plusieurs substitutions. Quand on compare enfin les tensions superficielles des carbures non saturés à celles des carbures saturés correspondants, on ne constate des variations assez marquées, et en augmentation pour les non saturés, que dans les séries C^5 et C^6 tandis que pour les séries C^7 et C^8 la différence, surtout pour la série C^8 , n'est pas appréciable.

Remarquons également la grande divergence des tensions superficielles à la même température ($13^\circ, 5$) de l'hexane normal (19,15) et du cyclohexane (25,53), ainsi que de l'octane (22,61) et du cyclooctane (29,90).

3° *Parachors*. — Nos déterminations, pour les séries en C^5 et C^6 , nous donnent des parachors en accord avec ceux prévus par le calcul d'après les données de Sugden indiquées plus haut, les différences ne dépassent jamais 1 pour 100. Pour les séries en C^7 et en C^8 , nous avons été amenés à déterminer l'incrément pour la fermeture de ces cycles, non connus jusqu'ici; la valeur moyenne pour le cycle en C^7 est de 4,6 et pour le cycle en C^8 de 2,37.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'attaque des métaux usuels par les solutions phosphoriques.* Note ⁽¹⁾ de MM. A. PORTEVIN et A. SANFOURCHE, présentée par M. Henry Le Chatelier.

L'importance croissante de l'acide phosphorique dans la grande industrie chimique nous a incités à examiner méthodiquement l'attaque des métaux et alliages usuels par cet acide en vue de trouver ceux qui, parmi eux, présentent une résistance chimique suffisante pour permettre des applications à l'appareillage de cette industrie. La présente Note résume les conclusions des expériences faites sur les métaux.

On a étudié les métaux suivants : aluminium, antimoine, argent, bismuth, cadmium, cuivre, étain, fer, magnésium, nickel, plomb et zinc, dans les solutions phosphoriques suivantes :

1° Acide phosphorique de densité 1,581 (53°, 5 Bé) obtenu par combustion du phosphore; il ne peut renfermer d'autres impuretés que les acides de degré d'oxydation inférieur qui, calculés en P^2O^5 , n'atteignent jamais 1^g par litre, soit environ 0,1 pour 100.

2° Acide phosphorique de densité 1,262 (30° Bé) obtenu par dilution du précédent.

3° Acide phosphorique industriel de même concentration que le précédent, obtenu par lessivage de superphosphate, renfermant comme impuretés de l'acide sulfurique, des composés fluorés et des sels de fer, aluminium, chrome, calcium, etc.

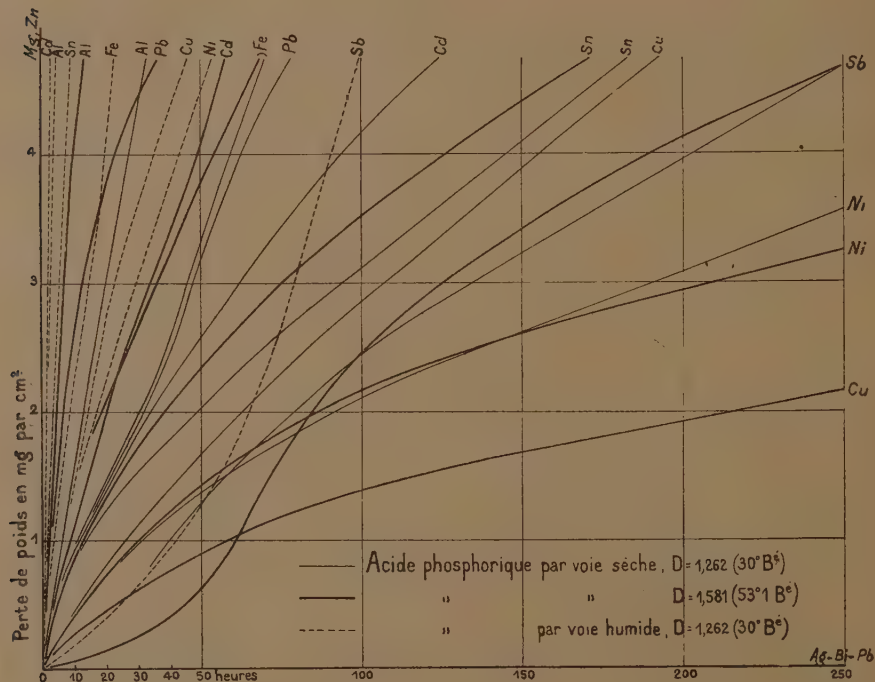
Les métaux, au degré de pureté le plus élevé des produits industriels courants étaient préparés en plaquettes de 5×5 cm, d'épaisseur égale à 5 mm pour ceux obtenus par moulage en coquille (Bi, Cd, Pb, Sb, Sn), et de 1 à 3 mm pour les autres métaux laminés. La surface a été polie sur papiers émeris de plus en plus fins jusqu'à la grosseur 0000. L'attaque a été faite en solution immobile de 300 cm³, à la température moyenne de 15°-16°, l'échantillon étant immergé vertical.

L'attaque a été appréciée par perte de poids rapportée au centimètre carré à raison de 10 à 15 déterminations échelonnées sur la durée totale, qui variait, suivant la résistance à la corrosion du métal, de 75 minutes à 256 heures.

(¹) Séance du 8 juin 1931.

Ces résultats, représentés par les courbes de la figure, permettent de classer les métaux expérimentés en trois catégories :

1° Métaux très attaquables, le magnésium et le zinc; la corrosion progresse avec une vitesse telle qu'à l'échelle des abscisses adoptée pour la figure, la ligne représentative se confond avec l'axe des ordonnées.



2° Métaux inattaquables, le bismuth et l'argent, dont la ligne représentative se confond, par suite, avec l'axe des abscisses.

3° Métaux attaquables avec une vitesse plus ou moins grande, sans qu'on puisse les classer dans un ordre bien défini. L'allure des courbes montre qu'il n'y a pas formation de pellicule protectrice. L'attaque est d'ordinaire plus énergique avec l'acide plus concentré, sauf pour le cuivre; de même, elle est, d'une façon générale, plus marquée avec l'acide impur provenant du lessivage du superphosphate, ce qui peut être attribué à la présence d'acide sulfurique et, peut-être, aux composés fluorés.

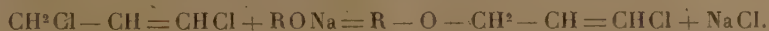
Seul le plomb fait exception : dans les solutions pures, il se classe parmi les métaux assez fortement attaquables ; mais, dans la solution industrielle, il demeure inaltéré. Nous avons vérifié que cette immunité n'est due ni à l'acide fluorhydrique, ni à l'acide hydrofluosilicique, mais bien à l'acide sulfurique qui, ajouté à l'acide pur, protège complètement le plomb, lequel se recouvre d'un dépôt blanc de sulfate ; mais il ne suffirait pas de recouvrir le métal d'une couche de sulfate pour le mettre à l'épreuve de l'acide pur, car la pellicule ainsi formée est promptement dissoute : la protection n'a lieu que si un peu d'acide sulfurique est constamment présent dans l'acide phosphorique.

De même, on est conduit à rattacher l'inattaquabilité du bismuth à l'insolubilité du phosphate de bismuth, quoique aucune pellicule ne soit visible après attaque dans les solutions pures, même après essai de teinture par divers colorants ; par contre, dans l'acide impur, le bismuth se patine en prenant des teintes de lames minces.

Enfin il y a lieu de noter que la résistance chimique de l'argent et du bismuth dans les solutions phosphoriques persiste en présence d'une petite quantité (1 pour 100) d'acide chlorhydrique ; mais une teneur plus élevée (10 pour 100) de ce dernier différencie l'attitude des deux métaux, l'argent demeurant seul inattaqué.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action du dichloro-1.3-propène sur les phénols sodés.* Note de M. L. BERT.

La différence de labilité des deux atomes de chlore du dichloro-1.3-propène $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH} = \text{CHCl}$ s'était déjà manifestée dans la condensation de ce réactif avec les magnésiens RMgX à radical R cyclique, qui engendraient ainsi les dérivés $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CHCl}$, à l'exclusion des composés $\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$ (1). Une nouvelle preuve vient de nous en être fournie dans l'action du même produit sur les phénols sodés : comme dans l'exemple précédent, c'est l'atome de chlore en position 1 qui participe seul à la double décomposition exprimée par l'équation



Après de multiples essais, le mode opératoire suivant nous a donné, à tous points de vue, les meilleurs résultats :

(1) L. BERT, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1504.

Dérivé $R - O - CH^2 - CH = CHCl$ obtenu.

Phénol ROH générateur.	Formule.	Rendement p. 100 de la préparation.	Eb. ₂₀ , corr.	d_4^{20} .	d_4^{25} .	n_D^{25} .	Réfraction moléculaire	
							théo- rique.	expéri- mentale.
Phénol.....	C^9H^9OCl	75	120-131	1,158	1,146	1,5447	46,20	46,47
o-crésol.....	$C^{10}H^{11}OCl$	73	132-133	1,131	1,118	1,540	50,82	51,23
m-crésol.....	$C^{10}H^{11}OCl$	77	137-138	1,127	1,113	1,539	50,82	51,38
p-crésol.....	$C^{10}H^{11}OCl$	80	137-138	1,126	1,1125	1,5388	50,82	51,40
Caménol ou p-isoe- propylphénol...	$C^{12}H^{15}OCl$	75	156	1,0817	1,0685	1,529	60,05	60,78
Carvacrol.....	$C^{13}H^{17}OCl$	30	156-157	1,060	1,049	1,5267	64,67	65,79
Thymol.....	$C^{14}H^{19}OCl$	60	157,5	1,063	1,052	1,5275	64,67	65,68
Gayacol.....	$C^{16}H^{21}O^2Cl$	70	153-154	1,2067	1,193	1,552	52,46	53,17
Eugénol.....	$C^{15}H^{19}O^2Cl$	50	185	1,141	1,1285	1,5502	65,85	67,36
Isoeugénol.....	$C^{15}H^{19}O^2Cl$	50	189	1,148	1,1355	1,579	65,85	69,82
Aldéhyde salicy- lique.....	$C^{10}H^9O^2Cl$	11	179	1,2455	1,2326	1,572	50,83	52,46
Salicylate de mé- thyle.....	$C^{11}H^{11}O^2Cl$	50	188	1,2145	1,202	1,541	57,09	59,22
β-naphтол.....	$C^{12}H^{11}OCl$	27	195°, F. 60°	$d_4^{23,5} = 1,182$ (1)		$n_D^{23,5} = 1,634$	61,54	66,1
Hydroquinone...	$C^{12}H^{12}O^2Cl^2$	10	213-214, cristaux blancs fondant à 69°					

(1) Pour le liquide en surfusion.

Dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant on dissout 1^{mol} de sodium dans dix fois son poids d'alcool absolu. Cela fait, on ajoute peu à peu 1^{mol} du phénol ROH, qui provoque instantanément la réaction



Le phénol sodé RONA reste, en général, dissous dans l'alcool. On ajoute ensuite, goutte à goutte 1^{mol} de dichloro-1.3-propène qui réagit vivement.

Le précipité de chlorure de sodium qui se forme produit parfois de violents soubresauts pendant la demi-heure de chauffe qui suit l'introduction du réactif. On entraîne enfin l'alcool par un courant de vapeur d'eau jusqu'à ce que l'on ait recueilli un volume de distillat égal à celui de l'alcool mis en œuvre; on laisse refroidir le contenu du ballon; on y ajoute assez d'eau pour dissoudre tout le chlorure de sodium demeuré solide; on reprend à l'éther, lave à trois reprises la couche étherée avec de la lessive de soude diluée pour en extraire tout le phénol éventuel; on lave une dernière fois à l'eau, sèche sur CaCl² et fractionne sous pression réduite après distillation de l'éther.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-contre :

Avec l' α -naphтол, la pyrocatechine et la résorcine, la réaction semble normale, mais les produits se décomposent totalement sous la pression de 20^{mm} que nous avons dû utiliser faute de meilleur producteur de vide.

Tous les composés précédents ont fourni des chiffres très satisfaisants à l'analyse effectuée, pour le chlore, par l'excellente méthode de MM. Sabetay et Bléger (1).

En résumé, la condensation du dichloro-1.3-propène avec les phénols sodés donne naissance aux oxydes mixtes d'aryle et de β -chlorallyle $\text{R}-\text{O}-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{CHCl}$. Ces nouveaux dérivés se prêtent à de nombreuses synthèses.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La transformation des alcools polyatomiques en mono- et polychlorhydrines correspondantes au moyen du chlorure de thionyle.* Note (2) de MM. P. CARRÉ et P. MAUCLÈRE, présentée par M. G. Urbain.

Darzens (3) a montré que la réaction du chlorure de thionyle (1^{mol}) sur un alcool secondaire (1^{mol}), en présence d'une base tertiaire (1^{mol} de pyridine ou de diéthylaniline), constitue une excellente méthode de transformation des alcools secondaires en chlorures correspondants.

(1) S. SABETAY et J. BLÉGER, *Bull. Soc. chim. de France*, 47, 1930, p. 114.

(2) Séance du 27 avril 1931.

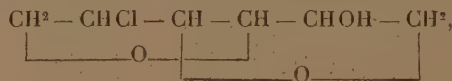
(3) DARZENS, *Comptes rendus*, 132, 1911, p. 1314.

Nous avons essayé d'appliquer cette réaction à la chloruration progressive de quelques alcools polyatomiques : glycérine, mannite, mannide, hydrobenzoïne et cellulose. Les résultats obtenus montrent que les alcools polyatomiques peuvent être transformés successivement en mono- et en polychlorhydrines correspondantes, à condition que le chlorure formé soit stable, et que l'alcool polyatomique ne soit pas déshydraté par le chlorure de thionyle.

La glycérine a été transformée successivement en mono-, di- et trichlorhydrines. Si l'on mélange, en refroidissant, 1^{mol} de glycérine avec 1^{mol} de chlorure de thionyle et 1^{mol} de pyridine, puis que l'on chauffe à 110° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfureux, on obtient principalement la monochlorhydrine α , caractérisée par sa bis-phényluréthane, fusible à 126°. Cette monochlorhydrine est transformée de même, par 1^{mol} de chlorure de thionyle et 1^{mol} de pyridine, principalement en dichlorhydrine symétrique, caractérisée par sa phényluréthane fusible à 73-74°. La dichlorhydrine est transformée de même en trichlorhydrine (DARZENS, *loc. cit.*). On peut passer directement de la glycérine à la dichlorhydrine par la réaction de 2^{mol} de chlorure de thionyle en présence de 2^{mol} de pyridine; et de la glycérine à la trichlorhydrine par l'action de 3^{mol} de chlorure de thionyle et de 3^{mol} de pyridine sur 1^{mol} de glycérine, le rendement en trichlorhydrine est alors voisin de 80 pour 100 du rendement théorique; cette dernière réaction constitue une préparation très facile du trichoro-1.2.3-propane.

La mannite n'a pu être transformée en chlorhydrine par cette méthode; nous avons retiré du mélange complexe de la réaction une petite quantité de mannide, ce qui indique une déshydratation de la mannite.

Par contre le mannide a pu être transformé successivement : en monochlorhydrine

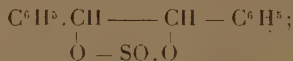


laquelle est un liquide huileux, soluble dans l'eau, distillant à 128-130° sous 17^{mm}, et dont la phényluréthane



cristallise en lamelles fusibles à 163°; puis en dichlorhydrine $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}^2\text{Cl}_2$, insoluble dans l'eau, cristallisant dans l'alcool en aiguilles fusibles à 67°.

La réaction du chlorure de thionyle sur l'hydrobenzoïne a déjà été étudiée par Kitasato et Sone (1). Ces auteurs en traitant 1^{mol} d'hydrobenzoïne par 2^{mol} de chlorure de thionyle et 4^{mol} de pyridine ont obtenu le sulfite



(1) KITASATO et SONE, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 64, 1931, p. 1142.

dans d'autres conditions, qu'ils ne précisent pas, ils ont transformé l'hydrobenzoïne en dichlorure de stilbène. Il paraît leur avoir échappé que la réaction du chlorure de thionyle sur les alcools est tout à fait différente suivant les proportions relatives de chlorure de thionyle et de pyridine. Lorsqu'on emploie un excès de pyridine par rapport aux proportions équimoléculaires de chlorure de thionyle et d'alcool, il peut se former du sulfite qui devient souvent le seul produit de la réaction quand l'excès de pyridine est suffisant. Ce fait est en accord avec le processus de la réaction de chloruration. Quand on mélange, à froid, des proportions équimoléculaires de chlorure de thionyle, de pyridine et d'un alcool, il se forme d'abord le chlorure d'un acide alcoylsulfureux $R.O.SOCl$, qui, chauffé vers 110° , perd SO_2 et donne le chlorure d'alcoyle $R.Cl$; un excès de pyridine peut déterminer l'élimination d'acide chlorhydrique entre ce chlorure d'acide et l'alcool avec production de sulfite neutre d'alcoyle $SO(OR)_2$.

Divers essais de monochloruration de l'hydrobenzoïne ne nous ont pas permis d'isoler la monochlorhydrine $C^6H^5.CHCl.CHOH.C^6H^5$, à l'état de pureté. Lorsqu'on traite l'hydrobenzoïne par des proportions équimoléculaires de chlorure de thionyle et de pyridine, on isole, après dégagement du gaz sulfureux (qui se trouve mélangé d'une quantité notable d'acide chlorhydrique) : en majeure partie, une huile distillant vers $144-145^{\circ}$ sous 1^{mm} , qui contient toujours beaucoup moins de chlore que la monochlorhydrine de l'hydrobenzoïne; et une petite quantité d'une substance de composition $C^{23}H^{24}O$, cristallisant dans l'alcool en prismes fusibles à 136° . Avec 2^{mol} de chlorure de thionyle et 2^{mol} de pyridine pour 1^{mol} d'hydrobenzoïne, on obtient facilement le dichlorure de stilbène fusible à 190° .

La réaction du chlorure de thionyle sur la cellulose (coton) effectuée dans des conditions très variées, en utilisant 1, 2 et 3^{mol} de chlorure de thionyle et une quantité équivalente de pyridine, pour $C^6H^{10}O_2$, ne nous a jamais permis d'introduire plus d'un atome de chlore par $C^6H^{10}O_2$; par cette chloruration, la cellulose prend une teinte foncée et devient presque pulvérulente. La chloruration, donne de moins bons résultats quand elle est effectuée sur une cellulose (?) très divisée, régénérée de sa solution cuproammonique; la cellulose paraît alors en grande partie détruite et donne des produits presque noirs, qui, dans les mêmes conditions de réaction, contiennent 3 à 4 fois moins de chlore que ceux obtenus avec le coton.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Vitesses et chaleurs de saponification des amides.*

Note (1) de M. E. CALVET, présentée par M. J. Perrin.

J'ai poursuivi l'étude des vitesses et des chaleurs de saponification des amides par la soude en utilisant une méthode analogue à celle que j'ai employée pour l'étude de l'acétamide (*Comptes rendus*, 189, 1929, p. 530).

Mes expériences ont porté sur les amides normales de la série grasse depuis la formamide jusqu'à la capronamide.

(1) Séance du 27 avril 1931.

J'ai mesuré les coefficients de vitesse de saponification à 17° et les chaleurs de saponification à la même température dans le but de les comparer. C'est le calorimètre à compensation à l'aide des effets Peltier et Joule de M. A. Tian qui m'a permis de faire des mesures *directes* de ces chaleurs de saponification.

I. VITESSES DE SAPONIFICATION.

Mesures. — J'ai mesuré les taux de saponification en dosant l'ammoniac dégagé par la méthode de Ronchèse (méthode au formol).

Une difficulté de ces mesures résulte de la variabilité de la vitesse de saponification. Elle est relativement grande pour la formamide et au contraire très faible (environ 190 fois plus petite) pour la valéramide et la capronamide. Pour ces dernières, la saponification à 17° a dû être suivie pendant plusieurs jours. Il était impossible, en effet, d'augmenter les concentrations des corps réagissants, car, d'une part, ces amides sont peu solubles; et, d'autre part, elles précipitent par addition de soude concentrée; phénomène général, très intéressant, que je suis en train d'étudier.

Résultats. — Mes résultats sont groupés dans le tableau donné plus loin. Il se dégage de mes expériences les conclusions suivantes :

1° Toutes ces réactions sont bimoléculaires. Cela avait déjà été signalé plus particulièrement par J. C. Crocker et F. H. Lowe⁽¹⁾ (qui ont effectué des mesures de coefficients de vitesse de saponification à 40° , 63° , 95°) et d'autre part par Von Peskoff et J. Meyer⁽²⁾ (mesures faites à 18° et 25°). Mes mesures confirment pleinement ce fait.

2° Les coefficients de vitesse de saponification k que j'ai trouvés pour la propionamide, la butyramide n et la capronamide n sont en accord avec celles de Von Peskoff et J. Meyer. Mais pour la valéramide n il y a complète divergence. Tandis que ces auteurs trouvent une valeur (à 17°) exceptionnelle dans la série des amides, j'ai obtenu au contraire une valeur qui est tout à fait normale.

3° A une même température, la vitesse de saponification des amides diminue vite en passant de la première à la deuxième et beaucoup moins ensuite. Elle reste à peu près constante à partir du quatrième terme. Une variation analogue se produit pour la force des acides. Le tableau, donné plus loin, permet la comparaison des coefficients de vitesse de saponification k et des constantes d'ionisation K des acides correspondants⁽³⁾.

(1) J. C. CROCKER et F. H. LOWE, *J. Chem. Soc.*, 91, 1907, p. 952.

(2) VON PESKOFF et J. MEYER, *Z. Phys. Chem.*, 82, 1913, p. 121.

(3) Ces constantes d'ionisation sont tirées de l'Ouvrage de H. SCUDDER, *The electrical conductivity and ionisation constants of organic compounds*.

Le coefficient de vitesse k diminue beaucoup quand on passe du premier terme au second et reste sensiblement le même à partir du quatrième terme.

II. CHALEURS DE SAPONIFICATION.

Mesures. — Entre deux instants t_1 et t_2 à partir du début de la réaction on a mesuré la quantité d'amide saponifiée et la quantité de chaleur produite. Celle-ci est positive et elle a été compensée par effet Peltier.

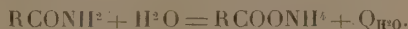
Les instants t_1 et t_2 ont été choisis de façon à réduire au minimum les corrections calorimétriques. Ces corrections représentent la chaleur non compensée. Elles ont été évaluées en étudiant la courbe inscrite photographiquement sur un cylindre enregistreur par le spot du galvanomètre. Ce dernier était relié aux thermocouples détecteurs du calorimètre. Dans la plupart des mesures ces corrections n'atteignent pas 1 pour 100. Celles dues aux mesures chimiques étant de l'ordre de 1 pour 100, on peut compter sur une précision de 2 pour 100 lorsque l'opération ne dure que quelques heures. C'est le cas pour la formamide, l'acétamide, la propionamide et la butyramide. Les mesures ont été plus difficiles pour la valéramide; ce produit étant peu soluble et son coefficient de vitesse de saponification par la soude étant faible (précision obtenue : 2 à 3 pour 100). La capronamide est encore moins soluble, la précision des mesures n'a été que de 5 à 10 pour 100.

Résultats. — Dans le tableau suivant :

Q_{NaOH} représente la chaleur de saponification par la soude à 17° (chaleur dégagée par la réaction réalisée dans le calorimètre, corrigée des chaleurs de dilution des corps réagissants et formés).



Q_{H^2O} représente la chaleur d'hydrolyse dégagée par la réaction théorique :



Tous les corps qui interviennent dans ces réactions sont supposés dissous séparément dans 200 H^2O .

$Q_{NaOH} - Q_{H^2O}$ est la différence entre les chaleurs de neutralisation de l'acide correspondant à l'amide par la soude et l'ammoniac.

Des résultats consignés dans ce tableau on peut déduire :

1° Les chaleurs de saponification des amides de la série grasse varient peu d'un terme au suivant, alors que les coefficients de vitesse de saponification varient beaucoup (surtout pour les premiers termes). Ainsi, la formamide a un coefficient de vitesse de saponification 64 fois plus grand que celui de l'acétamide à 17°, tandis que les chaleurs de saponification diffèrent seulement de 3 pour 100 environ.

2° Les chaleurs de saponification des amides de la série grasse diminuent légèrement à mesure que le poids moléculaire s'élève.

Amides.	k à 17°.	K à 17°.	Q _{NaOH} à 17°. (cal-gr).	Q _{H₂O} à 17°. (cal-gr).
Formamide	4,45	22. 10 ⁻⁵	6,73.10 ⁻³	5,3.10 ⁻³
Acétamide.....	0,0692	1,78 »	6,55 »	5,3 »
Propionamide.....	0,0669	1,4 »	6,6 »	5,2 »
Butyramide.....	0,0237	1,6 »	5,8 »	4,5 »
Valéramide.....	0,0239	1,6 »	5,65 »	4,3 »
Capronamide.....	0,0237	1,46 »	5,6 »	...

L'étude des amides chlorées que je fais en ce moment confirme les conclusions exposées précédemment relatives à la très grande influence de la force de l'acide sur la vitesse de saponification.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparations des carbures triméthyléniques, méthyl-1-propyl-2-cyclopropane*. Note de MM. **LESPIEAU** et **REGINALD L. WAKEMAN**, présentée par M. Matignon.

Nous avons montré (*Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1395) que, si l'on prend comme point de départ un aldol, on peut arriver à un carbure triméthylénique exempt de tout isomère éthylénique, au degré de sensibilité des spectres de Raman.

Mais l'obtention d'un aldol est moins aisée que celle de l'aldéhyde éthylénique qu'il donne en perdant de l'eau, et nous avons cherché ce que donnerait celle-ci employée comme matière première. Deux chemins pouvaient alors être suivis : faire agir l'aldéhyde sur un dérivé magnésien mixte, passer de l'alcool obtenu à sa bromhydrine, et fixer sur celle-ci une molécule d'acide bromhydrique, ou bien commencer par fixer l'hydracide sur l'aldéhyde, utiliser ensuite la réaction magnésienne, etc. Il était à présumer que dans les deux cas on arriverait à un dibromure β qui, débromé par la poudre de zinc, conduirait à un carbure triméthylénique. Mais ce dibromure serait-il exempt de son isomère α dibromé? Dans le cas contraire, une bonne séparation de ces deux bromures étant presque impossible, on n'arriverait qu'à un carbure cyclique souillé par un isomère éthylénique.

Le premier de ces deux chemins a été suivi par l'un de nous (*Bull. Soc. ch.*, 4^e série, 47, 1930, p. 847), il a conduit à des carbures impurs; nous avons pratiqué le second en utilisant l'aldéhyde crotonique et le magnésien du bromure de propyle, et sommes arrivés ainsi à un carbure nouveau, le méthyl-1-propyl-2-cyclopropane, dont le spectre de Raman ne possède pas la raie caractéristique des doubles liaisons éthyléniques. La seconde des deux méthodes décrites ici est donc celle qu'il faut préférer des trois que nous avons étudiées, du moins lorsqu'il s'agit de composés de la série grasse.

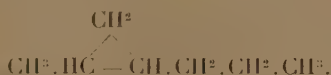
Voici quelques renseignements sur les corps obtenus au cours de cette étude :

L'aldéhyde propionique β bromée a été faite en mélangeant à basse température une solution d'aldéhyde crotonique et une d'acide bromhydrique faites dans l'éther. Ce solvant chassé, on a un liquide passant entre 42 et 44° sous 12^{mm}; celui-ci à l'analyse donne des nombres convenables, mais il se polymérise avec une grande vitesse; enfermé dans un pycnomètre on voit son volume diminuer rapidement, et les mesures cryoscopiques faites sur le produit fraîchement distillé donnent déjà une valeur plus que deux fois trop forte. Aussi avons-nous été réduits à utiliser la solution étherée où il a pris naissance sans chercher à l'isoler, et cela dès qu'elle a été faite.

Bromo-2-heptanol-4. — La réaction magnésienne s'est effectuée normalement et a fourni cet alcool, liquide bouillant de 99° à 101°, sous 10^{mm} ayant pour densité et pour indice D à 23°, 5 respectivement 1,2373 et 1,4696. Sa réfraction moléculaire est donc 43,95. On y a trouvé Br pour 100 : 41,14; une cryoscopie acétique lui assigne le poids moléculaire 195,6.

Dibromo-2,4-heptane. — Il résulte de l'attaque du corps précédent par le tribromure de phosphore, commencée à froid et poursuivie jusqu'à 150°. C'est un liquide bouillant à 99°-100° sous 12^{mm}, 5, de densité et d'indice D (à 24°) 1,4959 et 1,4941; d'où une réfraction moléculaire 50,22. On y a dosé Br pour 100 : 62,17; son poids moléculaire cryoscopique a été trouvé égal à 259°.

Méthyl-1-propyl-2-triméthylène



Il résulte de la débromuration du dibromure précédent par la poudre de zinc au sein de l'alcool. Bien lavé à l'eau, puis séché au chlorure de calcium, il distille sous 747^{mm} à 92°-93°. On y a trouvé C pour 100, 85,09; H pour 100, 14,71. A 18° il a pour densité et pour indice D 0,7206 et 1,4003, d'où une réfraction moléculaire 33,03. Cela ferait une exaltation de 0,81, analogue à celle que nous avons rencontrée chez le méthyl-1-éthyl-2-triméthylène. Pour celle-ci nous avons indiqué le chiffre de 0,85, calculée avec les nombres anciens. Avec les nombres de Eisenlohr ces deux exaltations deviennent 0,71 et 0,77. Si l'on tient compte de ce que, pour les paraffines, Eisenlohr (*Zeits. ph. Ch.*, 75, 1911, p. 602) indique pour l'hydrogène non le nombre 1,1 utilisé couramment, mais 1,15, les exaltations ne sont plus que 0,11 et 0,17, et par suite un peu problématiques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés du pentanetriol-1.4.5.*Note de M. **RAYMOND PAUL**, présentée par M. Matignon.

Quand un corps possède deux fonctions semblables portées par deux carbones voisins et, en γ ou δ par rapport à celles-ci, une troisième fonction pouvant par réaction sur l'une des deux premières donner naissance à une chaîne tétrahydrofurfuranique ou tétrahydropyranique, quelle est celle des deux chaînes qui aura la plus grande tendance à se former? Chez les hexoses il semble que ce soit la chaîne tétrahydropyranique, chez les monoacides qui en dérivent, la chaîne tétrahydrofurfuranique.

Je me suis proposé d'étudier ce problème sur un corps de structure aussi simple que possible, afin d'éviter toute influence étrangère : c'est ce qui m'a conduit à préparer le pentanetriol-1.4.5 pour en examiner les produits de cyclisation.

Les dérivés 1.4.5 du pentane sont d'un abord difficile et jusqu'ici on ne connaissait guère que le tribromure décrit par von Braun ⁽¹⁾ et les dialcoypentanones dont j'ai récemment indiqué la préparation ⁽²⁾. *A priori* le tribromure de von Braun devait facilement conduire aux dérivés cherchés; mais la méthode de ce chimiste en interdit l'emploi comme matière première. La technique suivante, bien qu'assez laborieuse, est susceptible de fournir les dérivés 1.4.5 en quantités notables.

L'allylacetate d'éthyle, réduit par le sodium et l'alcool absolu, fournit avec un rendement de 55 pour 100 le pentène-1-ol-5 :



Cet alcool, obtenu pour la première fois par Bouveault, n'a été que fort peu étudié; c'est un liquide gras dont la densité $d_{15} = 0,848$ et l'indice de réfraction $n_D = 1,4305$ conduisent à une réfraction moléculaire de 26,34 contre 26,21 calculée.

Sa phényluréthane $\text{C}^6\text{H}^6\text{NCO}^2.\text{CH}^2.(\text{CH}^2)^2\text{CH} = \text{CH}^2$, liquide épais, bout à 184-185° sous 16^{mm}; $d_{15} = 1,068$ et $n_D = 1,534$; d'où R. M. = 59,69 au lieu de 59,72 calculé. Dosage d'azote : N pour 100 = 7,33 et 7,06 trouvé, 6,83 calculé.

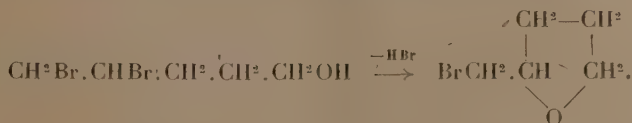
Son allophanate $\text{NH}^2.\text{CO}.\text{NH}.\text{CO}^2.\text{CH}^2.(\text{CH}^2)^2\text{CH} = \text{CH}^2$ fond vers

(1) VON BRAUN, *Ber. chem. Ges.*, 51, 1918, p. 95.

(2) R. PAUL, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 964.

147-148° en se décomposant; il cristallise en fines lamelles soyeuses : N pour 100 = 16,64 trouvé, 16,28 calculé.

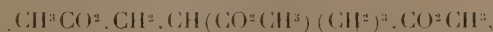
En solution étherée et à 0°, le penténol fixe 2 atomes de brome pour donner le dibromopentanol-1.2.5 $\text{CH}^2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{OH}$. C'est un liquide huileux, bouillant vers 132-133° sous 16^{mm}, mais qu'il est malheureusement impossible de rectifier sans décomposition. Il perd en effet une molécule d'acide bromhydrique pour donner l' α -bromométhyl-tétrahydrofurfurane (sur lequel je reviendrai dans un prochain Mémoire),



C'est un liquide mobile, bouillant à 66-67° sous 20^{mm}; $d_{15} = 1,483$ et $n_D = 1,4895$: R. M. calculée 32,49, R. M. trouvée 32,14.

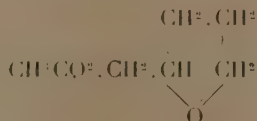
L'acide bromhydrique libéré est d'ailleurs partiellement fixé par le dibromopentanol inaltéré, avec production d'un liquide bouillant à 141-142° sous 19^{mm} : c'est le tribromopentane $\text{BrCH}^2.\text{CHBr}.\text{(CH}^2\text{)}^3\text{Br}$, de Braun $d_{16} = 2,034$ et $n_D = 1,554$: R. M. trouvée 48,70, calculée 48,58.

Sous l'action conjuguée de l'acétate de K et de l'anhydride acétique, le dibromopentanol brut fournit la triacétine



liquide gras, d'odeur acétique, bouillant à 170° sous 16^{mm}. Sa densité 1,123 à 16° et son indice de réfraction $n_D = 1,4402$ lui assignent une réfraction moléculaire de 57,74 contre 57,96 calculée.

On recueille en outre une fraction 90-105° sous 16^{mm}, dont l'importance et la composition varient d'ailleurs avec la température de la réaction. Soumise à l'action de l'anhydride acétique à 150° et en présence de ZnCl^2 , pour éliminer l'acétate d' α -méthyltétrahydrofurfuryle



(éb. 195°), elle donne après rectification une abondante portion passant à 103-105° sous 18^{mm}. Ce liquide, bromé, et décolorant l'eau de brome,

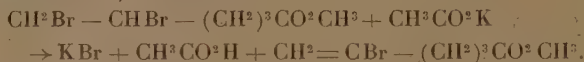
correspond à l'acétine du bromo-2-pentène-ol-5



$d_{20} = 1,312$; $n_D = 1,4658$; R. M. trouvée, 43,66; R. M. calculée, 43,47.

Dosage de brome : Br pour 100 39,20 et 39,02 trouvés; 38,64 calculé.

L'acétate de potassium a donc enlevé une molécule d'HBr à l'acétine du dibromopentanol formée d'abord :



La triacétine saponifiée par l'hydrate de baryte à 105° m'a conduit au pentanetriol cherché



cette glycérine, très visqueuse, possède une saveur brûlante et légèrement sucrée; elle bout à 190-191° sous 13^{mm}; densité à 20° = 1,136, $n_D = 1,473$, d'où R. M. trouvée 29,67; la théorie indique 29,86.

Chauffée avec de l'isocyanate de phényle, elle donne une triphényluréthane



sous forme de cristaux microscopiques (benzène), fondant à 92°. Dosage d'azote : N pour 100 = 9,25 et 8,89 trouvés; 8,78 calculé.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Anneaux de diffraction produits par les sphérolites à enroulement hélicoïdal.* Note de M. **PAUL GAUBERT**.

Une source lumineuse vue à travers une lame de verre, sur laquelle s'est produit un dépôt cristallin, peut montrer des phénomènes de diffraction très variés. W. Donle a observé des anneaux de Fraunhofer avec une lame ternie par la sublimation du salmiac.

Dans cette Note, je vais décrire les bandes et les anneaux de diffraction produits par des édifices à enroulement hélicoïdal obtenus sur une lame de verre recouverte d'un couvre-objet.

On sait que dans les sphérolites à enroulement hélicoïdal, les fibres radiales sont constituées par des éléments cristallins ayant tourné régulièrement d'une très faible quantité par rapport à l'élément précédent, autour de l'axe de la fibre. Par conséquent les sphérolites, obtenus entre deux lames

de verre, correspondant à une section de ces derniers, montrent des couronnes concentriques d'inégale biréfringence, dont la largeur, la teinte de polarisation, etc. dépendent du pas de l'hélice et du mode d'enroulement. Une préparation de cholestérine pure peut donner de ces sphérolites, par solidification rapide, mais leur formation régulière avec un pas d'hélice convenable est facilitée par l'addition d'une certaine quantité de matière étrangère (1/20 d'anisaldasine ou 1/10 d'éther cétylique de l'acide *p*-azoxycinnamique, etc.). Dans ces sphérolites l'enroulement des particules cristallines se fait autour de l'indice de réfraction moyen n_m et, comme les axes optiques sont rapprochés, les couronnes correspondant à la bissectrice aiguë sont très étroites, presque obscures et se confondent, quand la préparation est mince, avec celles des axes optiques (le pas total de l'hélice est de 30 μ environ, 22 pour les couronnes claires et 8 μ pour les couronnes obscures).

Les plages, dans lesquelles la cholestérine se présente en très petits sphérolites polarisent circulairement la lumière comme les liquides anisotropes possédant le pouvoir rotatoire et orientés perpendiculairement à l'axe optique (1).

Si la préparation, ayant une épaisseur de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{300}$ de millimètre d'épaisseur, contient des sphérolites nettement formés, une source lumineuse (lampe à arc, soleil, lune, étoile brillante, etc.) montre, la lame étant près de l'œil, une zone obscure, entourée de un ou plusieurs anneaux vivement colorés, le bleu étant à l'intérieur et le rouge à l'extérieur. Des plages donnent parfois des anneaux dont l'écartement est irrégulier. Ceux-ci appartiennent alors à deux séries différentes dues à deux sortes de sphérolites dans lesquels le pas de l'hélice n'est pas exactement le même.

Ces anneaux de diffraction rappellent ceux qui sont produits par un léger dépôt de salmiac, mais ils sont beaucoup plus brillants, beaucoup plus réguliers. Pour les étudier, je me suis servi du microscope polarisant, dans lequel l'objectif et l'oculaire sont remplacés par des diaphragmes mobiles, de manière à délimiter, non seulement, un disque lumineux, mais aussi la partie de la préparation donnant les anneaux de diffraction. Avec ce dispositif, il est très facile de voir que la lumière diffractée est polarisée dans un plan perpendiculaire à la direction des plus radiales. En outre, une platine chauffante électrique peut être mise à la place de l'oculaire et par consé-

(1) P. GAUBERT, *Comptes rendus*, 162, 1916, p. 764.

quent supporter la préparation pour l'étude de l'action de la température sur cette dernière.

La production des anneaux de diffraction est liée à celle de la longueur du pas de l'hélice, qui ne doit pas dépasser $0^{\text{mm}},12$, du moins avec la cholestérine. Aussi des préparations d'hélénine qui montrent de très beaux sphérolites dans lesquels l'enroulement avec un pas de $0^{\text{mm}},5$ se fait autour de n_m , ne donnent rien; au contraire, celles, contenant des sphérolites à enroulement de benzoate de naphthyle, de thébaïne, de codéine, d'ansalamidoazotoluol, etc., dans lesquels le pas de l'hélice est très petit, montrent les anneaux.

Le nombre des anneaux de diffraction varie suivant la préparation (de 1 à 5 avec la lumière blanche). Pour une même substance, il dépend de la biréfringence de la préparation.

En effet une plage de cholestérine, dans laquelle les couronnes des sphérolites correspondant à la bissectrice obtuse ont une teinte de polarisation maximum inférieure ou égale à celle d'un quart d'onde, ne donne qu'un seul anneau. Il se produit deux anneaux si la teinte est jaune, et trois si elle atteint le vert de premier ordre.

Une autre observation confirme le fait que le nombre des anneaux de diffraction pour une même substance dépend de la biréfringence seulement. J'ai montré autrefois que la biréfringence des sphérolites de cholestérine diminue à partir de 130° . Une préparation montrant trois anneaux colorés très brillants est placée sur la platine chauffante disposée à la place de l'oculaire, comme je l'ai indiqué plus haut. Vers 135° on ne voit que deux anneaux et un seul au voisinage du point de fusion (148°).

Dans cette expérience, l'épaisseur de la préparation a peu varié, seule la biréfringence a diminué, elle est passée du vert de premier ordre au gris clair.

Le diamètre des anneaux est en raison inverse de la longueur du pas de l'hélice.

En limitant avec un diaphragme une plage formée seulement de fibres parallèles [ce qui est même inutile si l'on arrive à préparer de très gros sphérolites (3^{cm} de rayon)], un point lumineux examiné à travers une telle préparation montre de très belles franges parallèles, identiques aux anneaux de diffraction, symétriques par rapport à la droite passant par la source lumineuse et parallèle à la ligne de séparation des couronnes d'inégale biréfringence, comme si parmi ces dernières, il y en avait une sorte, se comportant comme des fentes lumineuses.

Ces bandes de diffraction sont tout à fait différentes de celles produites par les espaces vides existant parfois entre les fibres radiales. Elles sont obtenues avec une structure cristalline très compliquée mais bien définie.

La différence de marche des rayons lumineux doit se produire dans le parcours des diverses zones dans lesquelles les particules cristallines ont des orientations différentes.

Océanographie. — *Sur l'hétérogénéité saline de l'eau des cuvettes littorales pendant les pluies.* Note (1) de M. **ROBERT LAMI**, présentée par M. L. Mangin.

On appelle cuvettes les masses d'eau qui demeurent pendant la basse mer dans les creux des rochers situés dans la zone intercotidale. Elles constituent un milieu particulier préservant de l'exondation une flore et une faune assez particulière. Pendant le temps où elles demeurent isolées de la mer, elles présentent des variations de température et de salinité plus ou moins importantes suivant la durée de leur isolement. La durée de cet isolement dépend elle-même de leur cote par rapport au zéro des cartes marines.

L'étanchéité du rocher peut être absolue et dans ce cas leur niveau demeure constant; si la roche est fissurée, ce niveau baissera progressivement pendant la durée de leur isolement.

En ne considérant que les cuvettes à niveau constant, parcourues ou non par le ruissellement des eaux découlant des niveaux supérieurs, on peut remarquer que, malgré leur contenance limitée et souvent faible, elles présentent fréquemment une disposition en zones de la végétation algale qui y croît : ceinture de Corallines toujours à quelques centimètres au-dessous du niveau, bordure de Monostromes printaniers etc. D'autre part les Mélobésiées roses qui en revêtent souvent les parois jusqu'à l'extrême limite du niveau de l'eau sont souvent décolorées et mortes depuis ce niveau jusqu'à quelques centimètres au-dessous; cette zone blanchie est généralement considérée comme due à une émergence nocive produite par une baisse de niveau pendant l'évaporation estivale, explication qui ne nous semble pas pouvoir être admise dans tous les cas. Tous ces faits montrent une hétérogénéité de ce milieu.

(1) Séance du 11 mai 1931.

Parmi les facteurs susceptibles d'intervenir dans cette hétérogénéité, l'eau douce, apportée par les pluies, nous semble un des principaux. En effet nous avons souvent observé, pendant les pluies fines et persistantes, qu'en remuant doucement l'eau de cuvettes abritées du vent et dont la surface n'était pas agitée, on voit des trainées réfringentes évidemment dues à des remous entre des couches de concentrations différentes: l'eau de pluie, moins dense et moins réfringente, tendant à demeurer à la surface et ne diffusant que lentement.

Nous avons pu, pendant une journée pluvieuse du début d'avril, faire, à Saint-Malo - Saint-Servan, des prélèvements d'eau à différentes profondeurs dans trois cuvettes et en déterminer la salinité.

a. Cuvette non parcourue par un écoulement. Surface : 0^m, 3. Profondeur moyenne : 15^{cm}.

Salinité à la surface.....	30,81
Salinité à — 10 ^{cm}	33,38

b. Cuvette non parcourue par un écoulement. Surface : 1^m, 5. Profondeur moyenne : 12^{cm}.

Salinité à la surface.....	31,78
Salinité à — 10 ^{cm}	34,08

c. Cuvette recevant un apport d'eau venant de cuvettes supérieures et des roches encaissantes. Surface : 0^m, 5. Profondeur : 25 à 35^{cm}.

Salinité à la surface.....	24,40
Salinité à — 4 ^{cm}	31,46
Salinité à — 10 ^{cm}	34,03

Pour ces trois cuvettes, la durée de l'isolement de la mer jusqu'au moment des prises d'eau fut d'environ 3 heures. La hauteur de pluie tombée pendant ce temps fut d'environ 1^{mm}. La salinité moyenne de la mer, dans la région et à cette époque, était d'environ 34.

La dessalure en surface plus accentuée pour la cuvette C est vraisemblablement due à sa situation encaissée; l'eau de pluie suintant d'une plus grande étendue de roches encaissantes venait s'y déverser en surface.

Les nombres ci-dessus démontrent l'existence d'une hétérogénéité saline des cuvettes à niveau constant sous l'influence de la pluie. Les couches superficielles dessalées nous semblent persister, en l'absence de vent et de clapotis, un temps suffisant pour agir sur les organismes et les répartir en zones, la radiation solaire et l'échauffement pouvant, par ailleurs, agir dans le même sens.

BOTANIQUE. — *Nouvelles recherches sur les caractères microchimiques et sur le mode de formation cytologique des pigments anthocyaniques*. Note (1) de M. A. GUILLIERMOND, présentée par M. Molliard.

Dans des recherches datant de 1913, nous avons fait connaître pour la première fois le mode de formation cytologique des pigments anthocyaniques dans diverses plantes et en particulier dans les dents des jeunes folioles de Rosier. Nous avons montré que le pigment apparaît tantôt directement au sein de filaments onduleux, semblables à des chondriocentes, qui, en se gonflant et en confluant, se transforment en grosses vacuoles, tantôt par pigmentation d'un chromogène présentant les mêmes caractères microchimiques que le pigment et formé comme lui dans des filaments, cette pigmentation pouvant s'opérer à un stade quelconque de la transformation des filaments en vacuoles. Nous avons d'abord interprété les filaments comme des chondriosomes et ce n'est que plus tard que nous fûmes amené à les rattacher aux formes initiales du vacuome. En même temps, nos recherches nous avaient permis de constater que dans beaucoup de cas, les pigments anthocyaniques offrent tous les caractères des tanins. Depuis, la question de la constitution chimique et de la genèse des pigments a beaucoup progressé, grâce aux travaux biochimiques de R. Combes et de Willstätter et ses collaborateurs. Il est établi aujourd'hui que ces pigments dérivent de la flavone et résultent de la réduction des oxyflavonols. Par suite de leur fonction phénolique, ces pigments présentent donc des caractères microchimiques qui les rapprochent des tanins, mais ils en diffèrent essentiellement par le fait qu'ils sont de nature cristalloïde et non de nature colloïdale. L'étude des caractères microchimiques et de l'origine cytologique des pigments anthocyaniques méritait donc d'être reprise à la lumière de ces données nouvelles. Nous résumerons ici les résultats que nous avons obtenus par de nouvelles recherches sur ces deux questions.

Au point de vue microchimique, le pigment se comporte de manière très différente selon les cas et l'on peut distinguer plusieurs types de cellules à anthocyane.

1° Dans un très grand nombre de fleurs (Tulipe, Glaïeul, Myosotis, Bleuet, *Salvia splendens*, Campanules, etc.), le pigment n'est pas accompagné de tanins et se trouve à l'état de solution vraie dans la vacuole :

(1) Séance du 11 mai 1931.

celle-ci prend au contact de l'acide osmique une teinte variant du gris au noir, selon la concentration de la solution d'anthocyane, et sans précipitation, Le perchlorure de fer lui confère une teinte noirâtre et la liqueur de Courtonne une couleur verte. Dans le bichromate de potassium, la vacuole prend peu à peu une teinte jaune homogène. Les alcaloïdes, en particulier une solution de caféine à 0, 10 pour 100, ne déterminent aucune précipitation dans la vacuole, ce qui indique que celle-ci est dépourvue de tanins. Après fixation par la méthode de Regaud (mélange de bichromate de potassium et de formol), le pigment est en grande partie insolubilisé et reparait dans les coupes sous forme de plages jaunes dans les vacuoles. Par contre, après fixation par le liquide de Meves (acides osmique et chromique), les vacuoles à anthocyane noircissent plus ou moins, mais le noircissement n'apparaît plus dans les coupes. Dans certaines fleurs, l'anthocyane peut partiellement cristalliser sous forme de paquets d'aiguilles enchevêtrées (*Delphinium*) ou de sphérocristaux (*Verveine* cultivée).

2° Dans d'autres cas (épiderme de *Polygonum Sakhalinense*, épicarpe de cerise, etc.), les cellules renferment un mélange de tanins et d'anthocyane que l'on peut séparer par traitement par les alcaloïdes qui déterminent la précipitation des tanins sous forme de granulations incolores au sein de la vacuole qui conserve sa coloration rouge uniforme. L'acide osmique et le bichromate de potassium précipitent également les tanins. Par la méthode de Regaud, les vacuoles montrent de nombreux précipités jaune brun de tanins et par la méthode de Meves des précipités noirs de la même substance.

3° Un état spécial du pigment est réalisé dans les cellules épidermiques des bourgeons de Rosier, *Ailantus glandulosa*, Noyer, des fleurs de *Pelargonium*, Pivoine, *Trifolium pratense*, de l'axe hypocotylé et des cotylédons de Ricin. Dans ces cellules, le pigment peut apparaître directement dans des vacuoles filamenteuses ou résulter de la pigmentation à un stade quelconque de l'évolution du vacuome d'un composé incolore formé dans des vacuoles filamenteuses. Le composé incolore et le pigment présentent une réfringence très accusée qui les distinguent des pigments précédents et semblent avoir une grande viscosité.

L'un et l'autre offrent les caractères des tanins et ne diffèrent que par le fait que le composé incolore jaunit, au lieu de verdir, par la liqueur de Courtonne. Au contact d'une solution d'alcaloïde, le pigment se précipite d'abord partiellement, puis totalement, dans les vacuoles ayant achevé leur développement, sous forme de granulations animées de mouvements browniens. Il est précipité par le bichromate de potassium et l'acide

osmique. La méthode de Regaud et celle de Meves conservent les formes filamenteuses du vacuome qu'elles colorent, l'une en jaune, l'autre en noir, et précipitent le contenu des grosses vacuoles. Le pigment se distingue souvent en outre des autres, par son insolubilité dans le formol. Il semble que, dans ce dernier cas, le pigment anthocyannique et les tanins forment un complexe colloïdal résultant de l'adsorption du pigment par le tanin. Dans les pétales des roses rouges, le pigment peut se former directement dans les premiers stades de l'évolution du vacuome, il apparaît le plus souvent dans de grosses vacuoles à un stade tardif du développement. C'est le cas de la plupart des fleurs dans lesquelles le pigment se forme seulement peu de temps avant l'ouverture de la fleur, dans de grosses vacuoles; tantôt le pigment apparaît dans des vacuoles hyalines, dépourvues de tanins (*Campanule*, *Delphinium*, *Salvia*, etc.), tantôt il prend naissance dans des vacuoles à contenu très réfringent, remplies de tanins (*Pelargonium*, Rose, *Trifolium pratense*), mais dans tous les cas, il résulte de la transformation d'oxyflavonols formés de très bonne heure dans les vacuoles et dont la présence est reconnaissable pour la teinte jaune caractéristique qu'elles prennent au contact des alcalis. Dans les fruits également, l'anthocyane apparaît tardivement dans des vacuoles renfermant d'abord des oxyflavonols (*cerise*, etc.).

Nos recherches montrent donc : 1° que, l'anthocyane peut exister dans la vacuole à l'état de solution vraie, seule ou mélangée à des tanins ou former avec les tanins un complexe colloïdal d'adsorption; 2° que l'anthocyane semble pouvoir dans quelque cas se constituer de toutes pièces, mais que le plus souvent elle dérive de la transformation d'oxyflavonols préexistants dans la vacuole.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur un facteur méconnu de la variation momentanée des végétaux*. Note (1) de M. HENRI COUPIN, présentée par M. P.-A. Dangeard.

Parmi les végétaux les plus remarquables par leur polymorphisme, on peut, comme chacun sait, citer les Champignons et, en particulier, ceux qui constituent les « moisissures », lesquelles appartiennent, surtout, aux groupes des Siphomycètes et des Ascomycètes. Cette polymorphie se manifeste sur leurs divers modes de multiplication et aussi sur leur appa-

(1) Séance du 8 juin 1931.

reil végétatif. Dans ce dernier ordre d'idées, on peut, par exemple, citer le *Botrytis cinerea* Pers., forme conidienne du *Sclerotinia Fuckeliana* de Bary, moisissure très répandue sur tous les milieux et qui, par ailleurs, peut devenir parasite de très nombreuses plantes cultivées (¹). Lorsque le *Botrytis* se développe sur des matières pourrissantes, il apparaît sous forme d'un mycélium floconneux qui, rarement, reste stérile, mais qui, plus fréquemment, se couvre d'abondants conidiophores grisâtres, puis donne naissance à des sclérotés noirs formés par l'enchevêtrement de filaments à membrane épaisse, sclérotés qui, plus tard, dans certaines conditions, émettent des appareils ascospores. On peut se demander quelles sont les raisons pour lesquelles ce même organisme apparaît, tantôt sous forme de mycélium floconneux, tantôt sous forme de sclérotés, mais il est bien difficile de s'en rendre compte par la seule observation des substances que l'on a mises, telles quelles, à pourrir et sur lesquelles il se développe en compagnie d'autres moisissures et d'innombrables bactéries variées. Faut-il, notamment, invoquer la variété chimique et physique du milieu, la pression moléculaire, la présence d'autres organismes vivants, etc.?

Pour serrer le problème de plus près, il convient, bien entendu, de n'opérer qu'en cultures pures et dans des conditions bien définies. En opérant ainsi, on se rend vite compte que la différenciation en mycélium floconneux et en sclérotés est indépendante de la lumière, de la chaleur, de l'intervention d'autres organismes vivants et, jusqu'à plus ample informé, de la nature chimique du milieu, mais que, par contre, elle semble conditionnée par la plus ou moins grande humidité de ce dernier. Si, par exemple, on cultive le *Botrytis* sur des fragments de carottes très humides, il se produit, à la fois, du mycélium floconneux se couvrant rapidement d'appareils conidiens et de sclérotés de quelques millimètres de diamètre, tandis qu'en le cultivant sur des fragments de carottes à demi secs, on n'obtient jamais de sclérotés, mais seulement un mycélium léger, tantôt stérile, tantôt se couvrant de conidiophores.

Toutefois, ce facteur humidité qui paraît ainsi prédominant pour la formation des sclérotés, lesquels sont peut-être une formation de résistance à sa trop grande action, n'est pas aussi simple qu'il le paraît au premier abord, et d'observations variées, j'en ai déduit qu'il agit différemment suivant sa plus ou moins grande viscosité, facteur qu'à ma connaissance,

(¹) La variabilité de *Botrytis cinerea* a déjà été étudiée par de nombreux auteurs (Barnes, Beauverie, Brierkley, Brooks, Istvanff, Paul, Reidmeister, etc.), mais plutôt à un point de vue morphologique ou pratique que physiologique.

on n'a pas encore fait intervenir dans la variation — du moins momentanée — des végétaux. Pour vérifier cette hypothèse, j'ai cultivé le *Botrytis* sur le même milieu nutritif liquide (en l'espèce, du bouillon de carottes), mais rendu plus ou moins visqueux par l'addition de quantités variées d'agar-agar, substance, semble-t-il, d'après sa composition chimique, inerte au point de vue nutritif ou toxique et ne modifiant pas la pression moléculaire du milieu. Les résultats furent très nets : dans le bouillon additionné de 4, 2, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ pour 100 d'agar, il ne se produit en surface (dans la profondeur, sans doute du fait d'une oxygénation insuffisante, le mycélium reste toujours stérile) que du mycélium floconneux et des appareils conidiens; avec $\frac{1}{16}$ et $\frac{1}{32}$ pour 100 d'agar, il en fut de même, mais cependant, avec, en outre, un ou deux sclérotés; enfin, avec $\frac{1}{64}$ et $\frac{1}{128}$ pour 100 d'agar et sans agar, il y eut, sans parler du mycélium floconneux et des conidies, un grand nombre de sclérotés (une trentaine pour un bain de 300^{cm} au bout d'une huitaine de jours de cultures à 22°).

De ces constatations je crois pouvoir conclure que, dans tous les cas, le *Botrytis*, en se développant, produit un mycélium floconneux et, généralement, des conidies plus ou moins abondantes, mais que les sclérotés ne se montrent que lorsque le milieu est à la fois très humide et d'une viscosité très faible, voire même presque nulle; l'apparition de ces sclérotés n'est nullement en rapport comme on l'a dit avec l'épuisement du milieu.

Et l'on peut aussi se demander si, à la longue, cette viscosité n'agirait pas sur la variation, laquelle deviendrait ainsi héréditaire de l'espèce, remarque qui ne s'applique pas seulement aux cryptogames, mais aussi aux phanérogames, lesquels croissent parfois, par exemple, sur les sols argileux, dont les propriétés colloïdales sont bien connues.

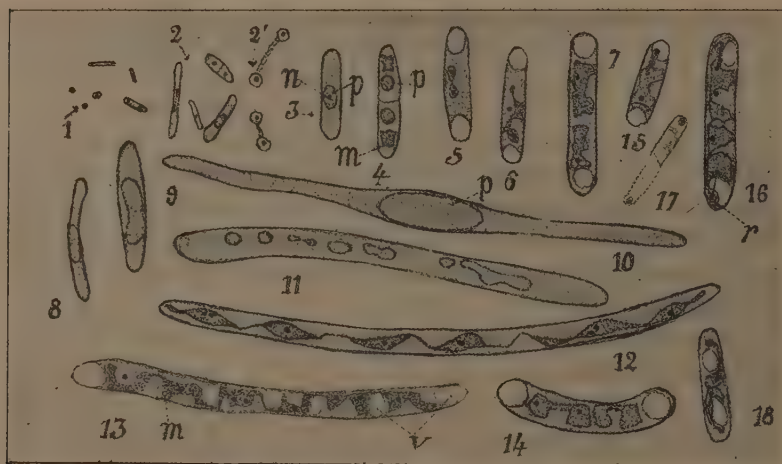
CYTOLOGIE. — *Etude cytologique des différents stades du bacille d'Eberth (Bacterium typhi Eberth). État figuré du virus filtrant.* Note (1) de M. A.-CH. HOLLANDE et M^{me} G. HOLLANDE, présentée par M. M. Caullery.

Nous avons indiqué (2) que les cultures du bacille typhique, en milieux liquide ou solide, présentaient des éléments microbiens de dimensions diverses. Parmi elles, nous avons étudié la cytologie des formes jeunes et des formes évoluées.

(1) Séance du 8 juin 1931.

(2) *C. R. Soc. Biol.*, 107, 1931, p. 205.

Outre ces deux formes, il existe toute une série d'autres éléments microbiens, dont l'étude cytologique nous a permis d'établir le cycle évolutif du bacille typhique. Nous décomposons ce cycle, en six stades; les formes jeunes et les formes évoluées déjà étudiées, en constituant les stades II et V.



Cycle évolutif du Bacterium typhi.

1, rénityocytes et bâtonnets minuscules qui en dérivent; 2, formes plus évoluées du bacille, dont une en division; 2', rénityocytes volumineux (gonidies de Löhns?); 3, forme jeune (stade II), (*n*) nucléosome; 4, apparition des métachromatinosomes (*m*) chez une forme jeune en division renfermant une membrane transverse en formation et deux paranucléosomes (*p*); 5, apparition des vacuoles apicales dans un stade jeune en division; 6, 7, évolution des métachromatinosomes en l'absence de paranucléosomes; 8, 9, 10, formation d'un phytoschizont: absence de métachromatinosomes; (*p*) paranucléosome; 11, morcellement du paranucléosome; 12, apparition, chez un phytoschizont des métachromatinosomes, sous la forme primitive d'une ligne brisée et épaissie par places; les petits corpuscules colorés ici en noir sont les nucléosomes; 13, différenciation d'un phytoschizont en bacilles par l'apparition des vacuoles (*v*) dans le protoplasme; 14, schizophytoïde (stade V) né de la dislocation d'un phytoschizont; 15, 16, 18, formation des rénityocytes (*r*); 17, bacille typhique en dégénérescence, présentant à chacune de ses extrémités un rénityocyte (*r, cl*); $\times 2400$. (Les nucléosomes ne sont pas représentés dans les figures 4, 8, 9, 10 et 11.)

Stade I. — Le stade microbien le plus primitif est formé par de minuscules, courts et fins bâtonnets (*fig. 1 et 2*), qu'une coloration peu différenciée, à l'hématoxyline au fer ou aux éosinates à la soude du bleu de méthylène, met bien en évidence. L'hématoxyline ferrique montre leurs extrémités plus teintées que le reste du corps microbien.

Stade II. — Le stade II est représenté par les éléments déjà décrits sous la dénomination de formes jeunes: bacille à protoplasme basophile renfer-

mant au centre un paranucléosome recouvrant un nucléosome (*fig. 3 et 4*).

Stade III. — La forme jeune s'allonge, s'épaissit, sans subir de division. Le paranucléosome, de son côté, augmente considérablement de volume, distend le centre du bacille, puis s'étend le long du grand axe du microbe; souvent alors, il se découpe en masses irrégulières à contours arrondis (*fig. 8 à 11*). En même temps, le nucléosome primitif se divise, puis les nucléosomes filles se subdivisent à leur tour; ainsi prennent naissance un certain nombre de nucléosomes; ceux-ci se répartissent, accompagnés ou non de paranucléosomes, dans le protoplasme de la cellule.

Stade IV. — Lentement les paranucléosomes se résorbent; tandis que la substance qui constitue le métachromatinosome apparaît d'abord sous la forme de taches sombres intracytoplasmiques (*fig. 4*); celle-ci bientôt se condense, devient fortement colorable en rouge violacé ou bleu violacé par les éosinates et envahit une grande partie du protoplasme; elle forme alors, le long du grand axe de la cellule, une ligne plus ou moins continue, souvent sinueuse, avec épaississements par place (*fig. 12*). Puis, dans le protoplasme, des vacuoles prennent naissance, coupant, à intervalles plus ou moins réguliers, le cytoplasme (*fig. 13*). Aux dépens des épaississements précédents, un ou deux métachromatinosomes s'individualisent entre deux vacuoles (*fig. 14*).

Ainsi se produisent, à partir d'une seule cellule, des chapelets de microbes (*fig. 13*); ceux-ci seront mis en liberté ultérieurement par clivage d'une double cloison intravacuolaire.

Nous donnons le nom de « phytoschizontes » aux éléments du stade III et celui de « schizophytoïdes » aux bacilles dérivant du phytoschizonte. Les phytoschizontes se forment surtout dans les milieux de culture défavorables au développement du microbe.

Stade V. — Les éléments du stade V sont constitués par les « formes évoluées » du bacille, ou schizophytoïdes, c'est-à-dire par les bacilles types (cytoplasme basophile, présence de vacuoles apicales, de deux métachromatinosomes possédant chacun un ou deux nucléosomes).

Stade VI. — Les schizophytoïdes demeurent aptes à se reproduire encore quelque temps par scissiparité transverse. Dans les cultures vieilles (3-4 jours), ils peuvent brusquement s'autolyser normalement; ils donnent finalement naissance, pour la plupart, à des formes de résistance que nous désignons sous le nom de « rénitocytes » ⁽¹⁾ (*fig. 1*).

(1) *Reniti* : offrir de la résistance.

Il se forme généralement un rénitocyte à chaque extrémité du microbe (*fig. 17*).

Le rénitocyte, dont nous avons pu suivre en détail la formation — non rapportée ici — est constitué par une sphérule microscopique renfermant un minuscule nucléosome, entouré d'une zone protoplasmique et d'une membrane propre (*fig. 1 et 17*). A son stade ultime de développement, après coloration aux éosinates, il apparaît sous la forme d'un point central bleu violacé entouré d'une membrane orange. C'est lui, à notre avis, ou la forme microbienne immédiate qui en dérive (*fig. 1*), qui constitue le virus filtrant du bacille typhique. Certains rénitocytes plus gros (*fig. 2*) pourraient être le résultat d'une conjugaison (gonidies de Löhnis?).

En résumé, le bacille d'Eberth, né d'un « rénitocyte », donne primitivement naissance à des bacilles minuscules, qui, en se développant, produisent les formes jeunes du bacille; de celles-ci dérivent directement : 1° en milieu favorable, les formes évoluées du bacille; 2° en milieu défavorable, les phytoschizontes, formes longues du bacille, qui engendrent des schizophytoïdes, en tous points semblables aux formes évoluées du bacille typhique proprement dit.

PHYSIOLOGIE. — *Effets de la piqûre du quatrième ventricule sur la combustion des matières protéiques.* Note ⁽¹⁾ de MM. **CHARLES RICHEL FILS** et **JEAN DUBLINEAU**, présentée par M. Ch. Richet.

On sait que le plancher des quatrième et troisième ventricules dirige le métabolisme de l'organisme.

Pourtant, à part le travail de Camus et Gournay sur le métabolisme des bases puriques, la régulation du métabolisme des protéides par le système nerveux n'a encore donné lieu (à notre connaissance) à aucune publication. Des recherches systématiques viennent de nous montrer que la base de l'encéphale régit le métabolisme protéique.

La technique était la suivante : On soumet les animaux (lapins mâles adultes) à un régime constant. Eau à volonté, urée urinaire dosée par l'hypobromite de soude; urée

(¹) Séance de 8 juin 1931.

sanguine, par le procédé de Fosse. Quand il y a stabilité de l'élimination uréique, on pique la base du cerveau en enfonçant une aiguille fine de verre par l'orifice du trépan. Pour obtenir des lésions très limitées, peu ou point évolutives, on se sert d'aiguilles de verre simple. Si l'on veut déterminer des lésions graves ou rapidement mortelles, on utilise des aiguilles trempées dans l'alcool absolu ou l'alcool iodé. Opérations effectuées aseptiquement. Certains animaux sont morts spontanément; d'autres ont été sacrifiés. Tous ont été autopsiés.

Dans 10 expériences sur 15 nous avons obtenu des résultats positifs.

Lapin VI (2040^g). — Élimination quotidienne d'urée avant la piqure : 0^g,88. Trépanation de l'occipital. Introduction d'une fine aiguille de verre jusqu'à la base protubérantielle.

Azoturie quotidienne moyenne : les deux premiers jours, 1^g,60; les trois jours suivants, 2^g,19; les deux jours suivants, 1^g,49; les deux derniers jours, 1^g,12.

Pas d'azotémie, pas de polyurie. Glycosurie passagère le lendemain de la piqure.

Amaigrissement de 370^g.

Sacrifié le dixième jour : ni suppuration, ni hémorragie.

A l'autopsie : l'aiguille a pénétré par le lobe latéral du cervelet jusqu'à la base de la région protubérantielle.

Lapin VII (2320^g). — Élimination quotidienne d'urée de 0^g,81. Piqure de la région occipitale, en enfonçant l'aiguille jusqu'à la base du cerveau.

Azoturie quotidienne moyenne : les trois premiers jours, 0^g,71; les trois jours suivants, 1^g,31; les trois jours suivants, 1^g,51; les trois jours suivants, 1^g,32; les trois jours suivants, 1^g,16; les trois jours suivants, 0^g,81.

Pas de glycosurie,

Azotémie pure de 0,30 à 0,62 le jour où l'azotémie est maximale, puis de nouveau à 0,30.

Polyurie tardive du quatrième au dixième jour.

Amaigrissement de 250^g.

A l'autopsie : l'aiguille, entrée entre les tubercules quadrijumeaux, s'est brisée. Un fragment pénètre jusqu'à la base du troisième ventricule; les deux autres sont retrouvés dans l'épaisseur de la protubérance (partie supérieure du quatrième ventricule).

Lapin VIII (1940^g). — Piqure de la région occipitale. L'aiguille fine de verre atteint la protubérance (partie supérieure du quatrième ventricule).

Azoturie. — Avant la piqure, 0^g,53 par jour.

Dans les deux jours de survie de l'animal, 1^g,53 par jour.

Azotémie. — Avant la piqure, 0^g,366.

Après la piqure, 0^g,655.

L'azoturie et surtout l'azotémie peuvent être plus considérables :

Lapin II (1820^g). — Aiguille de verre iodée dans la partie latérale du quatrième ventricule, près du pédoncule cérébelleux inférieur. L'animal dans le coma. L'azoturie quotidienne moyenne passe de 0^g,86 à 2^g. L'azotémie passe de 0^g,53 à 1^g,55 d'urée par litre, quelques minutes avant la mort le second jour.

Lapin III (2400^g). — L'azoturie quotidienne pendant les deux jours de survie de l'animal passe de 0^g,63 à 1^g,78, tandis que le taux de l'urée sanguine s'élève à 1^g,91 par litre.

Ainsi la piqûre du quatrième ventricule détermine fréquemment de l'azoturie et de l'azotémie, alors que dans diverses expériences la piqûre des lobes cérébraux n'en a point provoqué.

Où ce centre est-il localisé exactement?

Nous ne pouvons le préciser. Les autopsies nous ont montré en effet que les aiguilles étaient fichées soit dans la protubérance, soit à la partie supérieure du bulbe, soit près de la ligne médiane, soit un peu en dehors d'elle, sans que nous puissions dire si le centre était touché par l'aiguille même, ou s'il était irrité à distance.

L'observation anatomique nous a pourtant montré que le centre était indépendant du centre convulsif, du centre sympathique, du centre glycosurique, du centre polyurique.

Donc, sans pouvoir encore le situer exactement, nous pouvons affirmer qu'il y a un centre (ou une région) à la base du quatrième ventricule dont la lésion provoque une augmentation dans la production et l'élimination d'urée, c'est-à-dire dans la consommation des protéines.

On peut supposer que c'est par l'innervation hépatique.

PHARMACOLOGIE. — *Sur un nouveau sel de spartéine ; l'isovalériate neutre de spartéine.* Note de MM. FERNAND MERCIER et LÉON-J. MERCIER, présentée par M. A. Desgrez.

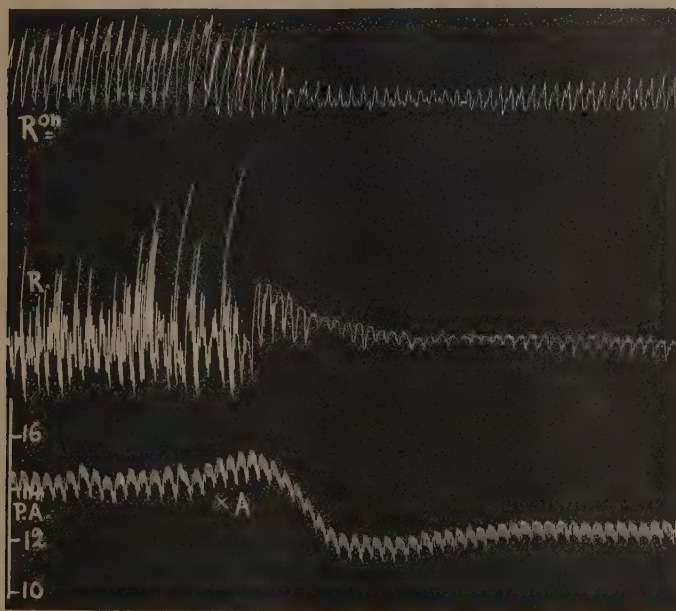
L'un de nous (¹), décrivant le camphosulfonate neutre de spartéine, nouvelle association chimique d'un camphre soluble et de la spartéine, a signalé combien peu nombreuses étaient les combinaisons cristallisées connues de la spartéine et des acides organiques. Poursuivant nos recherches sur cette question, nous avons pu préparer, à l'état cristallisé, *l'isovalériate neutre de spartéine*.

Ce sel peut être préparé en mélangeant une solution éthérée concentrée de spartéine avec une solution éthérée concentrée d'acide isovalérianique

(¹) FERNAND MERCIER, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 224.

en proportions de 1 molécule de spartéine pour 2 molécules d'acide isovalérianique.

Ce mélange étant ensuite porté au vide sulfurique, on obtient, après évaporation de l'éther, un liquide de consistance sirupeuse, très légèrement



Chienne 15^{kg}, anesthésiée par le chloralose (0,5,12 par kilogramme). Première ligne = mouvements respiratoires enregistrés par l'explorateur de Marey. Deuxième ligne = volume du rein enregistré par l'oncographe de Hallion et Comte. Troisième ligne = pression carotidienne enregistrée par le manomètre à mercure. L'animal présente des secousses convulsives violentes (s'inscrivant très nettement sur tracés rénal et respiratoire) probablement dues à des impuretés dans le chloralose (Parachloralose). En A, l'injection intraveineuse de 225^{mg} d'isovalérianate de spartéine (soit 15^{mg} par kilogramme) : arrêt complet des secousses convulsives (Tracé réduit de 1/4).

coloré en jaune et qui cristallise au bout d'un temps variable et dans certaines conditions. L'expérience nous a montré, en effet, que cette cristallisation était plus rapide lorsque l'éther contenait une petite quantité d'eau, qu'elle était également facilitée par le refroidissement du mélange spartéine, acide isovalérianique, éther à 0°. Dans ces conditions, les cristaux se forment facilement, mais restent souillés d'une petite quantité du mélange non encore cristallisé dont on les sépare par essorage sur plaque poreuse sous le vide sulfurique, à basse température.

Redissous dans l'éther anhydre, les cristaux d'isovalérianate de spartéine sont purifiés par cristallisations successives dans ce solvant ; on obtient ainsi le sel sous forme de petites tablettes rectangulaires, plus ou moins volumineuses, suivant la rapidité de la cristallisation, incolores, translucides et très hygroscopiques.

Ces cristaux sont extrêmement solubles dans l'eau (1^{er} pour 0^{es}, 25 d'eau à 15°), dans l'alcool à 95° (1^{er} pour 0^{es}, 20 d'alcool), très solubles dans la benzine (1^{er} pour 0^{es}, 35 de benzine), solubles dans l'éther anhydre (1^{er} pour 0^{es}, 90 d'éther), assez peu solubles dans l'éther de pétrole (1^{er} pour 6^{es} d'éther de pétrole).

Les solutions aqueuses d'isovalérianate de spartéine sont acides aux indicateurs colorés, pH = 5 (solution à 5 pour 1000); elles sont très faiblement lévogyres ; le pouvoir rotatoire d'une solution aqueuse à 5 pour 100 est $\alpha_D = 0^{\circ}, 35$.

En solution aqueuse à 10 pour 100, l'isovalérianate de spartéine donne les réactions de précipitation et de coloration des sels de spartéine.

Le point de fusion de l'isovalérianate de spartéine pris au bloc Maquenne (fusion instantanée) est de 45°, 5-46°.

L'isovalérianate neutre de spartéine tel que nous l'avons préparé cristallise avec deux molécules d'eau et répond à la formule



correspondant à un poids moléculaire de 474.

L'analyse : 1° par titrimétrie, 2° par déplacement de la base spartéine par NaOH, reprise par l'éther et dosage, a donné les résultats suivants :

Pour 0^{es}, 20 d'isovalérianate de spartéine, on obtient :

Spartéine.....	0,999
Acide isovalérianique.....	0,086
H ² O.....	0,015

ce qui représente :

Spartéine.....	49,5 pour 100
Acide isovalérianique.....	43 »
Eau.....	7,5 »

alors que les rapports théoriques sont :

Spartéine.....	49,36 pour 100
Acide isovalérianique.....	43,04 »
Eau.....	7,6 »

L'isovalérianate neutre de spartéine répond donc bien à la formule donnée plus haut.

Du point de vue expérimental, l'isovalérianate de spartéine possède toutes les propriétés de la spartéine base : augmentation du tonus cardiaque, action dépressive puis paralysante sur les ganglions du système nerveux autonome; action dépressive sur le système nerveux central. Mais l'effet neuro-sédatif de la spartéine y semble dynamisé par l'acide isovalérianique. C'est ainsi que, comme l'un de nous vient de le signaler récemment ⁽¹⁾, la rachianesthésie produite chez le chien par l'isovalérianate de spartéine est de plus longue durée que celle produite par le sulfate officinal (à doses équivalentes en spartéine base par kilogramme d'animal). Cette action neuro-sédative marquée de l'isovalérianate de spartéine s'exerce aussi bien sur les synapses ganglionnaires autonomes (l'excitabilité électrique du pneumogastrique est déjà très diminuée, après des doses de 0^s,01 par kilogramme intraveineux chez le chien) que sur le système nerveux central : le tracé qui illustre cette Note montre, chez le chien, l'action spasmodique de l'isovalérianate de spartéine à la dose de 0^s,015 par kilogramme, sur des secousses convulsives vraisemblablement provoquées par la présence d'impuretés (parachloralose) dans le chloralose utilisé comme anesthésique général.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur la formation des alcalicelluloses.*

Note ⁽²⁾ de M. G. CHAMPETIER, présentée par M. Georges Urbain.

Le présent travail a eu pour objet de vérifier l'existence des alcalicelluloses et de déterminer leur constitution par un procédé différent de ceux qui ont été précédemment utilisés ⁽³⁾.

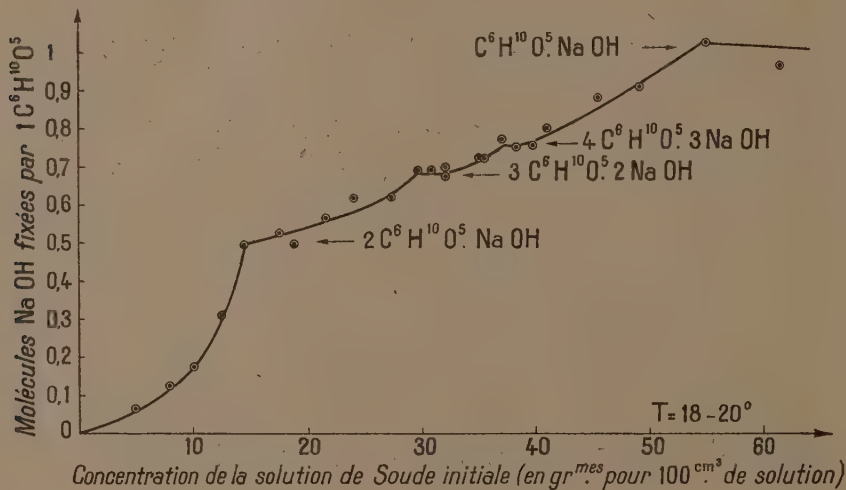
5^s de linters de coton secs ont été abandonnés 24 heures, à la température de 18° à 20°, au contact de 200^{cm³} d'une solution aqueuse de soude de concentration connue. Puis l'alcalicellulose formée a été soumise à un

⁽¹⁾ FERNAND MERCIER, Comm. Soc. Biol., 6 juin 1931.

⁽²⁾ Séance du 1^{er} juin 1931.

⁽³⁾ W. VIEWEG, *Ber. D. ch. Ges.*, 40, 1907, p. 3876; 41, 1908, p. 3269; 57, 1924, p. 1919. — J. H. GLADSTONE, *Chem. Soc.*, 5, 1852, p. 17. — B. RASSOW et L. WOLF, *Ber. D. ch. Ges.*, 62, 1929, p. 2949. — G. v. SUSICH et W. W. WOLF, *Zeit. Phys. Chem.*, 8, 1930, p. 221. — K. HESS et C. TROGUS, *Zeit. Phys. Chem.*, 11, 1931, p. 381.

essorage progressif, et des échantillons d'alcalicellulose imprégnés d'eau mère ont été prélevés en cours d'essorage. Pour chaque prise d'essai, il a été déterminé : *a.* le poids total de la prise; *b.* la quantité totale de soude, par titrage acidimétrique; *c.* le poids de cellulose, après lavage et séchage à l'étude à 100°-105°; *d.* par différence, le poids d'eau contenu dans la prise



d'essai. Les poids de soude et d'eau contenues dans chaque prise d'essai ont été rapportés à un même poids de cellulose : 162^g correspondant à un groupe C⁶H¹⁰O⁵.

Les points représentant la quantité de soude totale contenue dans chaque prise d'essai en fonction de la quantité d'eau présente dans cette prise, se placent, pour une concentration déterminée de la solution alcaline primitive, sur une droite qui, par extrapolation, permet de déterminer la quantité de soude qui resterait avec la cellulose si l'essorage pouvait être poussé suffisamment pour éliminer totalement l'eau mère.

Ces expériences, répétées pour diverses concentrations des lessives de soude initiales, permettent de tracer une série de droites dont les ordonnées à l'origine (quantités de soude restant présentes avec la cellulose pour des essorages limites) ont été déterminées par le calcul.

Les valeurs ainsi obtenues pour la quantité de soude fixée par la cellulose en fonction de la concentration de la solution de soude initiale se placent

sur une courbe présentant quatre points anguleux et ne laissant hors de son tracé que quelques points pour lesquels les écarts moyens dans la détermination de l'ordonnée à l'origine sont supérieurs à la moyenne des écarts moyens dans toutes les expériences ($0^{\text{mol}}, 015$ de soude pour $1^{\text{mol}} \text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$).

Pour les points anguleux, les quantités de soude fixées par la cellulose correspondent aux alcalicelluloses suivantes :



Les résultats obtenus confirment ceux déjà décrits par Vieweg (*loc. cit.*) concernant la formation des alcalicelluloses sodiques $2\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5.\text{NaOH}$ et $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5.\text{NaOH}$; mais ils montrent que la formation du premier composé ne correspond pas au long palier d'absorption constante qu'indiquait cet auteur. On comprend désormais les modifications du diagramme de diffraction des rayons X de l'alcalicellulose observées par K. Hess et C. Trogus autour des concentrations des solutions sodiques de 19 à 21 pour 100 : ces modifications prenaient place précédemment sur le palier même de formation de l'alcalicellulose $2\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5.\text{NaOH}$ (*loc. cit.*). Ces résultats indiquent en outre que la fixation de la soude par la cellulose procède par une série discontinue de combinaisons moléculaires définies.

IMMUNOLOGIE. — *Nature et spécificité des antigènes.*

Note de MM. P. CARNEIRO et W. KOPACZEWSKI, présentée par M. d'Arsonval.

La notion « antigène » subit actuellement une transformation complète. Créée pour désigner les produits hypothétiques d'origine microbienne, capables de provoquer dans l'organisme vivant la formation de substances hypothétiques antagonistes appelées « anticorps », elle a été successivement élargie sur des protides, puis sur les colloïdes biologiques en général, récemment, sur des colloïdes de synthèse et même sur des substances moléculairement dispersées. On peut supposer que ces « antigènes » n'existent point, en tant que corps chimiques, nouveaux et inconnus.

A cette conception classique « antigène-anticorps », se rattachait logiquement la notion de leur spécificité. Sur la nature de cette spécificité, nous n'étions jamais bien renseignés : certains la croyaient biologique, d'autres la concevaient chimiquement. Mais peu à peu on a signalé de nombreuses exceptions expérimentales de cette spécificité : réactions entre les anti-

corps et les antigènes provenant de groupes voisins; production de phénomènes morbides identiques par des microbes différents et, *vice versa*, l'éclosion des états pathologiques variables, selon le lieu de fixation d'une espèce microbienne déterminée; actions curatives aspécifiques groupées actuellement par le terme de protéinothérapie ou de colloïdothérapie (¹). Malheureusement tous ces arguments ont été tirés surtout des observations de cliniques, parfois remarquables par leur netteté, mais, d'une manière générale, n'ayant qu'une valeur statistique. Il était donc important de vérifier qu'un organisme peut être sensibilisé par des colloïdes et par les moléculaires de synthèse.

Dans ce but nous avons injecté dans la jugulaire des cobayes 0^{cm³}, 5 d'une dispersion aqueuse à 1 pour 1000 des substances suivantes :

Dispersions moléculaires. — Fuchsine acide et basique; bleu de méthylène.

Dispersions micellaires. — Hydrosols de silice, d'amidon, d'hydroxyde de Fe et de brun de Bismarck.

Un mois après, on éprouvait le degré de leur sensibilisation par une nouvelle injection intrajugulaire de 1^{cm³} de la même substance. Chacune d'elles a été expérimentée sur un lot de 3 cobayes.

Voici une série expérimentale :

Fuchsine acide. — Quelques tremblements; température après 10 minutes : 35°, 2 C.

Fuchsine basique. — Mouvements en manège; forte dyspnée; secousses violentes; se remet.

Bleu de méthylène. — Démangeaisons; quelques soubresauts; se remet.

Silice, hydrosol. — Prurit; tremblements; quelques secousses de diaphragme; se remet.

Amidon, hydrosol. — Dyspnée forte; quelques secousses de diaphragme; prurit; se remet.

Hydroxyde de Fe. — Convulsions instantanées et mort en 2 minutes.

Brun de Bismarck. — Convulsions violentes; soubresauts; tremblements prolongés; se remet.

Ces résultats permettent de tirer la conclusion que la sensibilisation est possible surtout avec les colloïdes, de préférence avec la charge électrique positive (brun de Bismarck, hydroxyde de Fe). Il convient de remarquer que la faible réaction anaphylactique, constatée avec les hydrosols d'amidon

(¹) Voir W. KOPACZEWSKI, *Pharmacodynamie des colloïdes* (Paris, 1925; Doin, éditeur).

et de silice, colloïdes électronégatifs dans nos expériences, était peut-être provoquée par leur structure particulière (passage à l'état de gel).

Nous avons voulu corroborer cette première conclusion par une vérification expérimentale de la possibilité de provoquer un choc anaphylactique chez des animaux préalablement sensibilisés par des colloïdes biologiques, notamment par le sérum normal de cheval, en leur injectant des colloïdes de synthèse.

Nous avons sensibilisé un lot de 21 cobayes avec 0^{cm³},25 de sérum de cheval par la voie sous-cutanée. Un mois après, nous avons fait une injection intrajugulaire de 1^{cm³},0 de chacune des substances suivantes, dispersées à 1,0 pour 1000 dans l'eau.

Électropositives. — Hydrosols de vésuvine, d'hémoglobine et d'hydroxyde de Fe.

Électronégatives. — Hydrosols de Pt, de brun direct C. G. et P. G. O. et d'hydroxyde de Fe, stabilisé par la gomme arabique.

Voici une série expérimentale :

Platine, hydrosol. — Aucun symptôme; température après 10 minutes : 37°,8 C.

Brun direct P. G. O. — Aucun symptôme; température après 10 minutes : 88°,1 C.

Brun direct C. G. — Un peu de parésie; température 10 minutes après : 37°,7 C.

Vert direct. — Défense abdominale; parésie; température 10 minutes après : 38°,0 C.

Hémoglobine. — Secousses du diaphragme; paralysie du train postérieur; convulsions; température 10 minutes après : 34°,7 C.

Hydroxyde de Fe. — Convulsions violentes et mort en une minute.

Hydroxyde de fer stabilisé. — Absolument aucun symptôme; température 10 minutes après : 38°,2 C.

Ces résultats, et surtout l'exemple de l'hydroxyde de fer qui change son signe par la stabilisation avec la gomme arabique et de ce fait devient incapable de provoquer le choc, sont particulièrement démonstratifs.

Il est donc permis de tirer de cette expérimentation les conclusions suivantes :

1° Il est possible de sensibiliser un organisme aux colloïdes de synthèse, lorsqu'ils portent une charge électrique positive.

2° Il est possible de déclencher un choc anaphylactique chez des animaux sensibilisés par un colloïde biologique (sérum), en leur injectant des colloïdes de synthèse, mais uniquement des colloïdes électropositifs.

En résumé, le rôle des antigènes hypothétiques peut être joué par des colloïdes de synthèse portant une charge électrique positive. La spécificité des phénomènes d'immunité semble pouvoir se ramener au rôle de la charge élec-

trique, à laquelle il faut ajouter celui de la structure capillaire des colloïdes que nous avons signalé en 1920, précisément dans les phénomènes de choc ⁽¹⁾. L'immunité apparaît de plus en plus comme phénomène électrocapillaire.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Expérience d'infection par voie aérienne. Cas du choléra des poules.* Note de M. A. TRILLAT, présentée par M. Roux.

De précédentes expériences ont montré, notamment pour le cas du paratyphique sur les souris et du pneumocoque sur les cobayes, que l'infection microbienne pouvait avoir lieu, même à distance, par l'intermédiaire de l'air présentant certaines conditions de composition. Pour élargir la question, j'ai essayé en me basant sur le même principe et sur le conseil de M. Truche, de transmettre la pasteurellose chez la poule et chez la souris. Étant donnée la ténuité de la *Pasteurella avicida*, circonstance qui favorise sa suspension dans l'air, étant données aussi sa contagiosité et sa rapidité d'action, le choix de ce germe était tout indiqué pour de pareilles expériences. En outre les résultats obtenus pouvaient me permettre de mettre en lumière quelques points obscurs se rattachant au mécanisme de la transmission de cette épidémie.

Mode opératoire. — Les expériences ont été faites dans des récipients en verre de 50 litres de capacité renfermant de l'air sec, de l'air saturé d'humidité pure ou d'humidité renfermant des traces d'aliments solides ou gazeux (pulvérisation de liquide nutritif ou introduction d'air expiré) suivant une technique déjà indiquée.

On pulvérisait ensuite dans cet air quelques centièmes de centicubes d'une émulsion virulente provenant d'une culture de 24 heures du choléra des poules. Après quelques minutes, les plus grosses gouttelettes étaient tombées et il ne restait plus dans le récipient qu'un nuage invisible, les gouttelettes très fines restant longtemps en suspension dans le récipient. A ce moment, les animaux, poules ou souris, étaient introduits ou plongés dans le récipient.

Dans ces essais, on a fait varier : le poids de l'émulsion pulvérisée, la durée de l'exposition des animaux dans le milieu aérien infecté, enfin la composition de l'air sec ou saturé :

(1) W. KOPACZEWSKI et M^{me} Z. GRUZEWSKA, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 133.

1° Dans l'air desséché, la transmission de la maladie après un séjour d'une heure dans le récipient n'a pas lieu, à moins d'une dose élevée d'émulsion, dépassant par exemple 0^{cm^3} , 1 dans 50 litres d'air.

2° Dans l'air saturé d'humidité, la mortalité varie de 40 à 60 pour 100.

3° Dans l'air saturé d'humidité et mélangé en même temps avec des traces d'aliments gazeux (gaz de la respiration) ou d'aliments solides (pulvérisation de bouillon), la mortalité atteint 100 pour 100 pour un temps de respiration inférieur à 1 minute, et parfois à 15 secondes, pour une dilution de 0^{cm^3} , 01 dans 50 litres d'air.

Ces derniers résultats sont remarquables, car si l'on calcule la dose mortelle d'émulsion inhalée par les animaux, étant données leur faible capacité respiratoire et l'infime quantité d'air inhalé, on trouve qu'elle est d'un ordre de grandeur voisin sinon inférieur à la dose mortelle indiquée par les auteurs en procédant par injection, et considérablement plus faible que la dose mortelle par ingestion.

Pour expliquer cette rapidité d'action, on peut invoquer l'énorme puissance de recouvrement des gouttelettes invisibles, qui, en cet état, voisin d'un état de vapeur, ont la propriété de rouler sur la muqueuse (1) et de pénétrer rapidement dans les alvéoles pulmonaires. On peut invoquer aussi, comme les essais l'ont prouvé, l'accession à une plus grande virulence des germes microbiens due à l'action activante momentanée de l'air.

Enfin, on peut admettre, tout en faisant des réserves, malgré des essais positifs (2) que l'ensemencement du milieu aérien dans certaines conditions peut donner lieu à une multiplication très rapide engendrant de jeunes générations, très actives à l'état naissant (3).

Application pour l'explication d'un mode de contagion du choléra des poules. — Divers auteurs (Lignière, Thomas Hughes et Ida Pritchett, etc.) ont déjà longuement étudié le mode d'infection du choléra des poules transmis par voie digestive ou par voie respiratoire.

Mes résultats montrent que la contagion expérimentale du choléra peut aussi se produire par la voie aérienne. Le mode opératoire que j'ai utilisé

(1) *Influence à l'état de division des gouttelettes microbiennes sur l'ensemencement* (Comptes rendus, 173, 1921, p. 109).

(2) *Influence de l'humidité et de l'état vésiculaire sur la diffusion des gouttelettes microbiennes dans l'air* (Comptes rendus, 175, 1922, p. 338).

(3) *Activité de l'infection par voie aérienne* (Comptes rendus, 174, 1921, p. 109).

est évidemment éloigné de ce qui se passe dans la pratique, mais les expériences qui suivent s'en rapprochent et montrent aussi que la pasteurellose est directement transmissible par l'air d'animal à animal, même à distance, pourvu que celui-ci remplisse les conditions favorisantes.

1° Lot de souris contagionnées et mélangées avec un nombre égal de souris vierges pendant toute la durée d'incubation de la maladie et encore 24 heures après la mort des souris infectées. Résultat : faible mortalité 10 pour 100 sont infectées et meurent.

2° Même expérience dans une cage aux trois quarts fermée dans laquelle s'accumulent les gaz de la respiration, condition favorisante : toutes les souris sont contaminées et meurent.

3° Même expérience ; le lot de souris contagionnées est placé sur le sol tandis que les souris vierges sont placées au-dessus dans une cage grillagée à une distance d'environ 20^{cm} : 80 pour 100 de ces souris sont infectées et meurent. Donc transmission à distance par l'air expiré.

Ces essais confirment une fois de plus l'influence d'une ambiance favorisante sur la transmissibilité des germes contagieux par l'air nutritif (1).

La conclusion pratique qui se dégage de ces essais, effectués avec le concours de M. Staub, c'est que le choléra des poules peut se transmettre par l'air, surtout par l'air confiné d'où résulte la nécessité d'aérer très largement les poulaillers pour les débarrasser de l'humidité accompagnée des produits gazeux de la respiration.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *L'affinité d'un virus isolé de la lymphogranulomatose inguinale (maladie de Nicolas et Favre) pour le système lymphatique du singe.* Note de MM. C. LEVADITI, P. RAVAUT, P. LÉPINE et M^{lle} R. SCHOEN, présentée par M. Roux.

Comme suite à nos recherches antérieures (2) concernant l'étiologie de la lymphogranulomatose inguinale (maladie de Nicolas et Favre), nous

(1) *Propriétés différentes des gouttelettes microbiennes* (Comptes rendus, 176, 1923, p. 144).

(2) LEVADITI, RAVAUT, LÉPINE et SCHOEN, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 310; *C. R. Soc. biol.*, 106, 1931, p. 729.

avons étudié l'affinité de l'ultravirus isolé chez l'homme, pour les ganglions lymphatiques des simiens, dont la réceptivité a été démontrée par HELLERSTRÖM et WASSÉN (HELLERSTRÖM et WASSÉN, *VII^e Congrès international de Dermatologie et de Syphiligraphie*, Copenhague, 5-9 août 1930).

Expérience. — Le 24 mars 1931 on inocule une émulsion de cerveau virulent du *Macacus cynomolgus*, n° 306 [mort 7 jours après l'infection sous-duremérienne ⁽¹⁾], dans le ganglion inguinal droit du *Cynocephalus Babuin*, n° 307. Le 3 avril on constate une tuméfaction du ganglion inoculé et une polyadénite généralisée. Celle-ci s'atténue par la suite, mais montre une recrudescence manifeste vers le vingtième jour. L'adénopathie progresse, mais l'animal ne semble pas malade. Le 24 avril (soit 31 jours après l'inoculation), on excise le ganglion inguinal gauche. Après une suppuration éphémère de la plaie opératoire, celle-ci se cicatrice normalement. Sitôt prélevé, le ganglion sert à préparer une émulsion dans de l'eau salée isotonique, qui est inoculée par voie intra-cérébrale, au :

Cynocephalus Babuin n° 310. — L'animal commence à présenter des troubles nerveux le 15 mai, soit 21 jours après l'inoculation. Le 16 mai, il montre une paralysie des membres supérieurs et une parésie des membres inférieurs. Mort le 24^e jour. A la nécropsie, on constate une forte congestion des méninges et un aspect lactescent de la pie-mère, le long des sillons qui séparent les circonvolutions. Ces lésions sont surtout accentuées vers la base du cerveau. Cultures négatives.

L'examen histologique révèle la présence des altérations caractéristiques de la méningo-encéphalite provoquée par le virus lymphogranulomateux : méningite à monocytes et à polynucléaires du cortex et des septums, lymphomes périvasculaires, cellules granulo-adipeuses.

Altération du ganglion du singe donneur n° 307. — L'aspect microscopique du ganglion ayant servi à l'inoculation du singe n° 310 est caractéristique. Le tissu lymphoïde est en voie de prolifération active. Les vaisseaux des centres germinatifs montrent une multiplication intense de leurs endothéliums. Leur entourage immédiat est constitué par de gros monocytes, à protoplasma basophile, à noyau tuméfié et vésiculeux. Les nucléoles, souvent bigeminés, sont volumineux et hyperchromatiques. Par la méthode de Mann, ces nucléoles se colorent intensément en rouge et donnent l'impression d'inclusions ressemblant à celles décrites par Joest dans la maladie de Bornu. Ces cellules basophiles rappellent celles que nous avons

(¹) Nous nous sommes servis de notre souche *Kam*. (8^e passage).

observées dans les lymphomes périvasculaires de la méningo-encéphalite lymphogranulomateuse du singe et dans les ganglions humains. Les cinèses sont extrêmement fréquentes à toutes les phases de leur évolution. Enfin, on relève çà et là des lésions hémorragiques.

CONCLUSIONS. — *L'inoculation de l'ultravirus de la lymphogranulomateuse inguinale dans les ganglions lymphatiques du singe, détermine une polyadénie généralisée, caractérisée, histologiquement, par une prolifération intense des monocytes basophiles. La présence du virus dans le système lymphatique périphérique, 31 jours après l'inoculation, démontre l'affinité de ce virus pour le système lymphatique et sa pullulation dans les ganglions.*

A 15^h 50^m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17^h 15^m.

A. Lx.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1931 (suite et fin).

Terres rouges et terres noires basaltiques d'Indochine. Leur mise en culture, par YVES HENRY. Hanoï, Imprimerie d'Extrême-Orient, 1931; 1 vol. 31^{cm}.

Un Astronome français : Pierre Puiseux (1855-1928), par AUGUSTE COLLARD. In *Bulletin de la Société belge d'Astronomie, de Météorologie et de Physique du globe*, nos 1 et 2, 1931; Bruxelles, Établissements d'imprimerie « L'Avenir », 1931; 1 fasc. 24^{cm}, 3.

Un Savant belge du XIX^e siècle : Ernest Quételet (1825-1878), par AUGUSTE COLLARD. In *Bulletin de la Société belge d'Astronomie, de Météorologie et de Physique du globe*, nos 10, 11 et 12, 1929; Bruxelles, Établissements d'imprimerie « L'Avenir », 1929; 1 fasc. 24^{cm}, 3.

Le rôle de l'azote dans l'exploitation intensive des prairies, par CAMILLE MATIGNON. In *Chimie et Industrie*, vol. 23, n° 2. Paris, Chimie et Industrie, 1931; 1 fasc. 26^{cm}, 9.

La concentration des ions hydrogène, par A. BOUTARIC. In *Mémorial des Sciences physiques*, publié sous le patronage de l'Académie des sciences de Paris, fascicule XVI. Paris, Gauthier-Villars et C^{ie}, 1931; 1 fasc. 25^{cm}, 5. (Présenté par M. C. Matignon.)

Pétroles naturels et carburants de synthèse, par ANDRÉ GRAETZ. Paris, J.-B. Baillière et fils, 1931; 1 vol. 23^{cm}. (Présenté par M. C. Matignon.)

Éloges et discours académiques, par ÉMILE PICARD. Paris, Gauthier-Villars et C^{ie}, 1931; 1 vol. 22^{cm}, 6.

Compagnie des chemins de fer de Paris à Lyon et à la Méditerranée. *Congrès de l'eau en Crau. Utilisation des nappes d'eau souterraines*. Marseille, 1930. *Comptes rendus des séances*. Paris, Service agricole de la Compagnie P. L. M., 1930; 1 vol. 27^{cm}, 4. (Présenté par M. L. Mangin.)

La brique armée homogène, par L. ATTHENONT. Paris et Liège. Librairie polytechnique Ch. Béranger, 1929; 1 vol. 24^{cm}, 6.

ERRATA.

(Séance du 2 février 1931.)

Note de M. J. Doubnoff, Sur les caractéristiques tensorielles de certaines classes de surfaces et de leurs réseaux :

Page 264, lignes 11 et 12, compléter l'alinéa ainsi qu'il suit :

d. Le réseau rhombique est caractérisé par ce fait que le tenseur

$$(11) \quad \frac{\tau_i(H^2 - 2K) - H\varphi_i^\alpha \tau_\alpha}{H^2 - 4K}$$

est *gradient*.

(Séance du 4 mai 1930.)

Note de M. J. et M^{me} M. Magrou et E. Roubaud, Action stimulante à distance, exercée par certaines suspensions bactériennes, à travers le quartz, sur l'éclosion du moustique de la fièvre jaune :

Page 1135, ligne 7 à partir du bas, *au lieu de* 171 œufs, *lire* 71 œufs.